

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



以數位影像關係法分析CuAlMn形狀記憶合金之超彈

性疲勞現象

Analyzing Superelastic Fatigue Behavior of CuAlMn

Shape Memory Alloy by Digital Image Correlation

Method

紀庚佑

GENG-YOU JI

指導教授：陳志軒 博士

Advisor: Chih-Hsuan Chen, Ph.D.

中華民國 112年1月

January, 2023

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

以數位影像關係法分析 CuAlMn 形狀記憶合金
之超彈性疲勞現象

Analyzing Superelastic Fatigue Behavior of CuAlMn Shape
Memory Alloy by Digital Image Correlation Method

本論文係 紀庚佑 (R09522732) 在國立臺灣大學 機械工程學系 完成
之碩士學位論文，於民國 112 年 1 月 30 日承下列考試委員審查通過
及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Institute of Mechanical Engineering on 30th January,
2023, have examined a Master's thesis entitled above presented by JI,GENG-YOU(R09522732)
candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

____ 吳錫侃 ____ 吳錫侃 ____

____ 林新智 ____ 林新智 ____

____ 陳志軒 ____ 陳志軒 ____
(指導教授 Advisor)

系主任/所長 Director: 柯沛祥

摘要

紀庚佑



本研究對單晶 CuAlMn 試片進行超彈性疲勞實驗後，再透過數位影像關係法 (DIC) 對試片表面應變進行分析，藉此了解超彈性循環過程中其應變場變化。實驗中使用的試片晶體方位分別為 $[025]$ 、 $[114]$ 與 $[605]$ ，其中 $[025]$ 與 $[114]$ 方位試片表現出約 10% 的可拉伸應變量，而 $[605]$ 方位試片則表現出約 7% 的可拉伸應變量。疲勞實驗結果顯示， $[114]$ 方位試片的相變應力衰退速度最快，且殘留應變累積速度也最快。DIC 分析的結果顯示，殘留應變主要累積的位置會在應力誘發麻田散體開始出現的位置上，然後以此為中心，離此處越遠則累積的殘留應變越少。局部應變分析的結果顯示，以應力誘發麻田散體先出現的位置為中心，離中心越遠殘留應變累積越慢，則相變應力衰減越慢，此結果可得到殘留應變會使誘發麻田散體相變的應力下降這一結論。對能量耗散進行分析會發現在應力誘發麻田散體出現位置開始改變的時候，拉伸時的能量耗散會達到最大值，推測原因可能為此階段每次拉伸中同時誘發麻田散體相變的區域較多的緣故。比較三個試片會發現 $[114]$ 方位試片的超彈性衰退過程與其他試片不同， $[114]$ 方位試片的相變應力會先大幅下降，然後才開始大量累積殘留應變，推測為拉伸前期局部會積累大量殘留應變，使試片整體相變應力大幅下降，由於僅局部積累大量殘留應變，因此在循環拉伸前期整體平均累積的殘留應變少，但是局部的相變應力已有明顯下降。

關鍵字：形狀記憶合金、CuAlMn、單晶、超彈性、疲勞

Abstract



In this study, the surface strain distributions of the three CuAlMn single crystals were analyzed by the digital image correlation method (DIC) during cyclic superelastic tests. The purpose of this study was to reveal the evolutions of the strain field during superelastic cycles to understand the effects of residual strain on the decay of superelastic behavior. The tensile orientations of the studied samples were $[0\ 2\ 5]$, $[1\ 1\ 4]$, and $[6\ 0\ 5]$, respectively. 10 % of strain was applied on the $[0\ 2\ 5]$ - and $[1\ 1\ 4]$ -orientated samples, and 7 % strain was applied on the $[6\ 0\ 5]$ one. The fatigue test results showed that the $[1\ 1\ 4]$ -orientated sample had the fastest decay rate of critical stress and the fastest accumulation rate of residual strain. The results of DIC analyses showed that the main accumulation position of residual strain was at the position where the stress-induced martensite nucleated. Furthermore, regions that experienced less martensitic transformation showed less residual martensite. The results of local strain analyses also indicated that residual strain accumulated the most at the position where the stress-induced martensite nucleated, which was associated with the fastest decay of critical stress. On the other hand, regions that underwent less martensitic transformation showed a more minor residual strain and slower decay of critical stress, indicating that the amount of martensitic transformation was directly related to the amount of residual strain and thus caused the decay of transformation stress. The analysis of energy dissipation showed that the energy dissipation increased with increasing cycle number and reached the maximum value at which the main stress-induced martensitic transformation band began to shift. The increase of energy dissipation with cycle number was considered caused by the simultaneous formations of martensite at various regions in the sample, resulting in more significant friction between martensite variants.

Comparing these three samples showed that the superelasticity degradation process of the $[1\ 1\ 4]$ -oriented sample was different from others. The critical stress of the $[1\ 1\ 4]$ -oriented sample dropped sharply initially, but its residual strain accumulated later. The reason for this feature was that a large amount of residual strain accumulated in a local region at the first few cycles, causing a significant drop in the critical stress, while the average residual strain of the sample remained relatively small.

Keyword : shape memory alloy 、CuAlMn 、single crystal 、superelasticity 、fatigue

目錄



摘要.....	i
Abstract.....	ii
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2-1 形狀記憶合金簡介.....	2
2-2 形狀記憶合金特性.....	3
2-2-1 形狀記憶效應.....	3
2-2-2 超彈性.....	7
2-3 Cu-Al-Mn 形狀記憶合金.....	11
2-3-1 Mn 含量對形狀記憶特性的影響.....	11
2-3-2 成分與時效處理對形狀記憶特性之影響.....	15
2-3-3 Cu-Al-Mn 形狀記憶合金單晶製備.....	17
2-4 超彈性理論應變計算.....	23
2-5 超彈性應力應變循環.....	26
第三章 實驗方法.....	28
3-1 合金配置與熔煉.....	28
3-2 製備單晶試片.....	31
3-3 相變態溫度量測.....	32
3-4 EBSD 晶體方位分析.....	34
3-5 循環拉伸實驗.....	34
第四章 超彈性疲勞測試結果.....	36
4-1 各試片 EBSD 晶體方位分析.....	36
4-2 材料相變溫度.....	37
4-3 單晶 CuAlMn 常溫超彈性疲勞.....	38
4-3-1 [0 2 5] 方位試片.....	38
4-3-2 [1 1 4] 方位試片.....	44
4-3-3 [6 0 5] 方位試片.....	49
4-4 殘留應變對相變應力之影響.....	54
4-4-1 殘留應變分布.....	54
4-4-2 應力誘發麻田散體出現位置改變.....	59
4-4-3 局部區域應變分布.....	62
4-4-4 應力-應變曲線之能量耗散與殘留應變關係.....	67
4-4-5 應變場演化.....	71
4-5 不同晶體方位試片疲勞拉伸表現比較.....	73

第五章 結論.....	81
參考文獻.....	82



圖目錄



圖 2-1 形狀記憶效應之應力-應變曲線圖，以及整個過程結構變化示意圖[12]。	5
圖 2-2 合金經自我調適作用後的麻田散體相示意圖[9]。	5
圖 2-3 單向形狀記憶效應(左)與雙向形狀記憶效應(右)示意圖[13]。	6
圖 2-4 單向形狀記憶效應(上)與雙向形狀記憶效應(下)過程中結構變化示意圖[14]。	6
圖 2-5 超彈性之應力-應變曲線與結構變化示意圖[12]。	8
圖 2-6 Cu-39.8%Zn 合金在不同溫度之應力-應變圖，圖中溫度皆高於 M_s 溫度[8]。	9
圖 2-7 由圖 2-6 上各曲線的上平台相變應力(圓形)與下平台相變應力(方形)對溫度關係圖[8]。	9
圖 2-8 形狀記憶合金於不同溫度下之應力-應變曲線圖[8]。	10
圖 2-9 Cu-Al 合金之相圖[18]。	12
圖 2-10 Mn 含量對 Cu-Al 合金相圖影響[19]。	12
圖 2-11 Mn 含量不同對序化轉換溫度的影響[19]。	13
圖 2-12 Cu-Al 合金(左)與 Cu-Al-Mn 合金之晶體結構圖[19]。	13
圖 2-13 Al 含量對冷加工性、拉伸伸長率與形狀回復率的影響[20]。	14
圖 2-14 Al 含量變化對 M_s 溫度影響，以及 M_s 溫度經時效處理後變化[20]。	15
圖 2-15 Al 與 Mn 含量變化對 M_s 溫度影響[20]。	16
圖 2-16 200°C 下時效處理時間與硬度關係圖[21]。	16
圖 2-17 循環熱處理之單次熱處理過程圖[22]。	19
圖 2-18 材料經各式熱處理後之微結構[22]。	19
圖 2-19 進行 4 次高溫熱循環後的材料與流程圖[22]。	20
圖 2-20 進行 4 次高溫熱循環後，再進行 4 次低溫熱循環後的材料與流程圖[22]。	20
圖 2-21 進行高溫熱循環時，材料的微結構變化[24]。	21
圖 2-22 進行低溫熱循環時，材料的微結構變化[24]。	21
圖 2-23 晶粒成長後，晶界因遷移經過的地方無次晶粒[24]。	22
圖 2-24 不同晶粒取向在拉伸方向上所能提供的理論超彈性應變量[28]。	25
圖 2-25 超彈性循環拉伸之應力應變曲線隨拉伸次數變化示意圖[32]。	27
圖 3-1 真空電弧熔煉爐(VAR)。	29
圖 3-2 2 High Rolling Mill, model DBR 150X200 二重試軋延機。	30
圖 3-3 實驗用試片尺寸。	30
圖 3-4 循環熱處理流程圖。	31

圖 3-5 循環熱處理流程圖中，高溫循環熱處理(HTC)與低溫循環熱處理(LTC)。	31
圖 3-6 示差掃描熱分析儀(DSC)。	33
圖 3-7 DSC 曲線示意圖[33]。	33
圖 3-8 AG-IS 50KN 型拉伸試驗機。	35
圖 3-9 試片噴漆後表面。	35
圖 4-1 $\text{Cu}_{71}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{12}$ 之 DSC 曲線圖。	37
圖 4-2 [025]試片第一次超彈性拉伸時，加載與卸載過程之應變分布圖。	39
圖 4-3 [025]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。	40
圖 4-4 相變應力定義示意圖。	40
圖 4-5 [025]方位試片相變應力-拉伸次數曲線(左)與累積殘留應變-拉伸次數曲線(右)。	41
圖 4-6 [025]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。	43
圖 4-7 [114]試片第一次超彈性拉伸時，加載與卸載過程之應變分布圖。	45
圖 4-8 [114]方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。	46
圖 4-9 [114]方位試片相變應力-拉伸次數曲線(左)與累積殘留應變-拉伸次數曲線(右)。	46
圖 4-10 [114]方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。	48
圖 4-11 [605]試片第一次超彈性拉伸時，加載與卸載過程之應變分布圖。	50
圖 4-12 [605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。	51
圖 4-13 [605]方位試片相變應力-拉伸次數曲線(左)與累積殘留應變-拉伸次數曲線(右)。	51
圖 4-14 [605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。	53
圖 4-15 [025]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數前已累積殘留應變分布圖。	55
圖 4-16 [114]方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數前已累積殘留應變分布圖。	55
圖 4-17 [605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數前已累積殘留應變分布圖。	56
圖 4-18 [025]方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、300~500、500~1000 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。	57

圖 4- 19 [1 1 4] 方位試片在第 1~10、10~30、30~50、50~100、100~200、 200~300、300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。	58
圖 4- 20 [6 0 5] 方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、 300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。	58
圖 4- 21 [6 0 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數 下，於加載過程中因應力集中而先出現應力誘發麻田散體的位置。	59
圖 4- 22 [0 2 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸 次數下，於加載過程中因應力集中而先出現應力誘發麻田散體的位置。	60
圖 4- 23 [1 1 4] 方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次 數下，於加載過程中因應力集中而先出現應力誘發麻田散體的位置。	60
圖 4- 24 [6 0 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸時應力 誘發麻田散體出現位置變化。	61
圖 4- 25 局部區域應變分析[6 0 5] 方位試片。	62
圖 4- 26 [6 0 5] 方位試片在 R0、R1、R2 位置上的應力-應變曲線圖。	64
圖 4- 27 [6 0 5] 方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、 300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。	65
圖 4- 28 [6 0 5] 方位試片內部 R0、R1、R2 位置的相變應力-拉伸次數圖。	65
圖 4- 29 [6 0 5] 方位試片在第 1 次與第 100 次拉伸下的應力-應變圖(上圖)，以 及應力誘發麻田散體開始出現時與開始拉伸前的應變分布圖(下圖)。	66
圖 4- 30 [6 0 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸時應力- 應變曲線中的能量耗散佔比。	68
圖 4- 31 應力應變曲線上開始有相變發生與應變帶開始擴張位置定義。	69
圖 4- 32 試片中開始有相變發生與相變的應變帶開始擴張時的應變對拉伸次數 圖。	70
圖 4- 33 [6 0 5] 方位試片之麻田散體相變的應變帶變化。	72
圖 4- 34 [0 2 5]、[1 1 4]、[6 0 5] 方位試片之相變應力-拉伸次數圖。	74
圖 4- 35 [0 2 5]、[1 1 4]、[6 0 5] 方位試片之累積殘留應變-拉伸次數圖。	74
圖 4- 36 [1 1 4] 方位試片第 1~10、第 10~30、第 30~50 次拉伸次數間累積殘留 應變分布圖。	75
圖 4- 37 [1 1 4] 方位試片在第 1 次與第 100 次的加載過程應變分布圖。	78
圖 4- 38 [6 0 5] 方位試片在拉伸前期與後期應力誘發麻田散體相變的應變帶出 現位置。	79
圖 4- 39 [0 2 5] 方位試片在拉伸前期與後期應力誘發麻田散體相變的應變帶出 現位置。	80

表目錄

表 4- 1 [1 1 4] 方位試片在 24 個可能誘發麻田散體的面上的 Schmid Factor 。 ..	77
--	----



第一章 前言



形狀記憶合金的超彈性在制震方面的應用具有相當大的優勢，其原因在於具備以下幾種特性，第一為高應變回復、第二為應力平台限制了傳遞到物體上力的大小、第三為變形過程會耗散掉部分能量[1]，因此若要具有良好的制震能力，材料應具備在多次變形下仍能保持高應變回復的特性，所以研究形狀記憶合金的超彈性疲勞性質，可以有助於了解超彈性衰退背後的原因，進而找出改善的方法。

在 Eggeler 的研究中，材料的疲勞可以分為機能性疲勞(functional fatigue)與結構疲勞(structural fatigue)[2]，機能性疲勞是材料在受到多次變形後，其超彈性性質會逐漸消失，超彈性性質的衰減可以從其每次變形時，應力-應變曲線上的可回復應變量、相變應力大小中發現；結構疲勞則是材料在受到多次變形直至材料破裂(fracture)，而在研究形狀記憶合金的超彈性疲勞時，則是只觀察其機能性疲勞的部分。

在 Cu 基形狀記憶合金中，其多晶結構因容易有晶界破裂的現象，使其壽命過短而無法應用，而若是單晶的 Cu 基形狀記憶合金則除了有高回復應變外，還具有疲勞壽命長的特點[3]，但是由於單晶製備成本高而難以被應用，於是在 2013 年時，Omori 的研究中提出了以循環熱處理的方式促使晶粒不斷誘發異常晶粒成長[4]，成功製造出約 70cm 長的 CuAlMn 單晶，由於此方法製備成本低且方法簡單，因此本研究中會使用此方法製備單晶試片。

在 Cu 基形狀記憶合金的研究中，有許多關於其疲勞性質的研究，研究中皆有提及多次變形下所累積的殘留應變，會有助於下次變形時材料內部母相相變態成麻田散體相這一過程[5]，而本研究則是在此結論上，利用數位影像關係法(DIC)對材料的應變場進行分析，以驗證此結論的正確性，並且比較不同方位的試片在疲勞性質上的差異。

第二章 文獻回顧



2-1 形狀記憶合金簡介

形狀記憶合金做為智能材料之一，較廣為人知的特性是在受力變形之後，透過升溫的方式，能夠使自身回復成未受力變形前的狀態，而這現象又稱為形狀記憶效應。關於形狀記憶效應這一現象，最早在 1932 年時，被 Arne Ölander 在金屬中所觀察到[6]，1941 年時，在 Vernon 的著作中以“形狀記憶”形容此現象，到了 1962 年時，William Buehler 與 Frederick Wang 發現等原子比的 NiTi 合金具有良好的形狀記憶效應[7]，因為此一發現使得形狀記憶材料開始受到人們的重視，並開始應用在許多領域上，如航太、生醫、微機電系統、汽車...等。

形狀記憶合金除了 NiTi 合金外，還有如 Fe 基、Cu 基...等系列的形狀記憶合金。其中 Cu 基形狀記憶合金相較於 NiTi 合金，具有成本低廉，以及導電與導熱性較好的優勢，然而 Cu 基合金在使用時，材料內部容易出現晶界破裂的現象，使形狀記憶特性大幅衰減，因此若要使用 Cu 基合金，則需要透過調整合金成分、製程控制其序化程度，以及減少材料內部晶界數量。



2-2 形狀記憶合金特性

2-2-1 形狀記憶效應

形狀記憶效應的現象是源自於母相與麻田散體相之間的相變態過程，使材料在宏觀下看到的結果是材料的形狀回復成變形前的樣子[8,9]。從圖 2-1 中可看到整個形狀記憶效應的過程可分為以下四個階段：

- (1) 溫度降至 M_f 溫度以下，此時材料由母相完全相變態成麻田散體相。
- (2) 施加外力，使材料產生變形。
- (3) 移除外力，變形量殘留。
- (4) 溫度升至 A_f 溫度以上，材料由麻田散體相完全相變態回母相，此時材料回復成原來的形狀。

在第一階段時，將材料降溫至 M_f 溫度以下，此時母相會完全相變態成麻田散體相，在相變態的過程中，由於形成單一方向的麻田散體會產生較大的剪力，因此材料會以自我調適的方式形成多個不同方位的麻田散體兄弟晶，如圖 2-2 所示，這些不同方位的兄弟晶所造成的應變量會因自我調適而相互抵銷，因此材料整體看起來會是未變形的狀態。第二階段時，對處於麻田散體相的材料施加外力，此時材料內部多個方位的麻田散體兄弟晶會轉向成有利於變形方向的方位，因此材料內部會只剩單一方位的麻田散體兄弟晶。第三階段時，將外力移除後，麻田散體兄弟晶維持受力後排列的方向，此時應變量不會回復，因此材料呈現變形後的樣子。第四階段時，將材料加熱至 A_f 溫度以上，材料會由麻田散體相完全相變態成母相，此過程中麻田散體會受到相反方向的剪力作用而變回母相，使得材料形狀回復。

圖 2-3 與圖 2-4 分別為形狀記憶效應過程中，材料的變化過程與這過程中的結構變化。從圖上可看到形狀記憶效應又可分為以下兩種類型：

- (1) 單向形狀記憶效應(One-Way SME)：

材料在處於麻田散體相的狀態下受到外力作用變形，透過加熱使溫度上升至 A_f 溫度以上，材料由麻田散體相變態回母相，此時材料會回復成原來的形狀，但之後無論對材料進行加熱或冷卻，材料也不會產生形變。

(2) 雙向形狀記憶效應(Two-Way SME)[10]：

單向形狀記憶效應的材料在經過適當訓練(training)後，可以記憶材料處於高溫相以及低溫相時的形狀。訓練方式則是在處於母相或麻田散體相時，施加應力使其產生少量永久變形，並反覆進行單向形狀記憶循環多次，又或是在處於母相時進行超彈性數次，並在處於麻田散體相時施加拘束應變，在此拘束應變下加熱至 A_f 溫度以上[11]。透過這些方式，可以在材料中導入一些不可逆的晶格缺陷(lattice defect)，而缺陷所造成的應力場則會使材料表現出雙向形狀記憶效應。

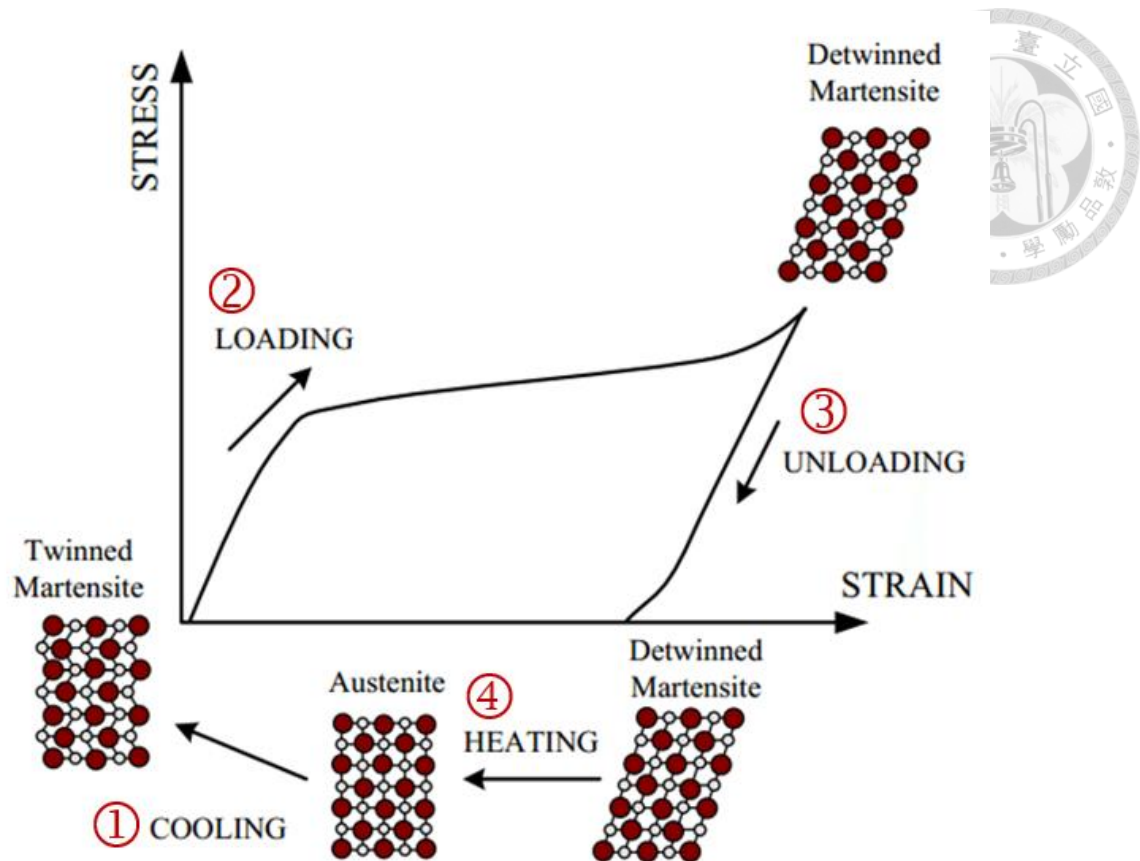


圖 2-1 形狀記憶效應之應力-應變曲線圖，以及整個過程結構變化示意圖[12]。
數字標誌中的數字則代表文章中提到的第一、二、三、四階段。

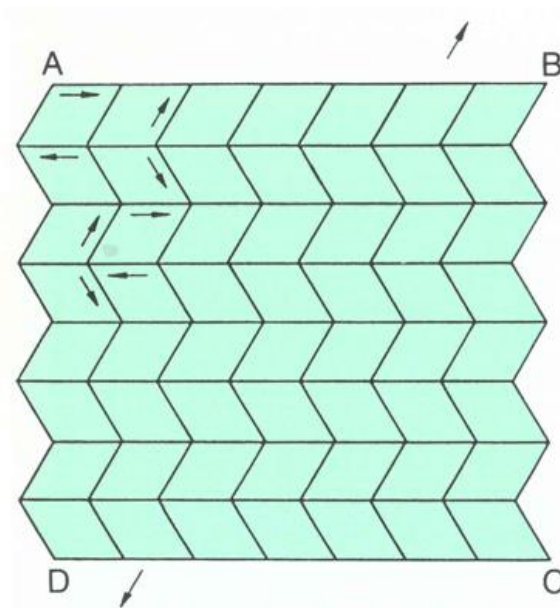


圖 2-2 合金經自我調適作用後的麻田散體相示意圖[9]。

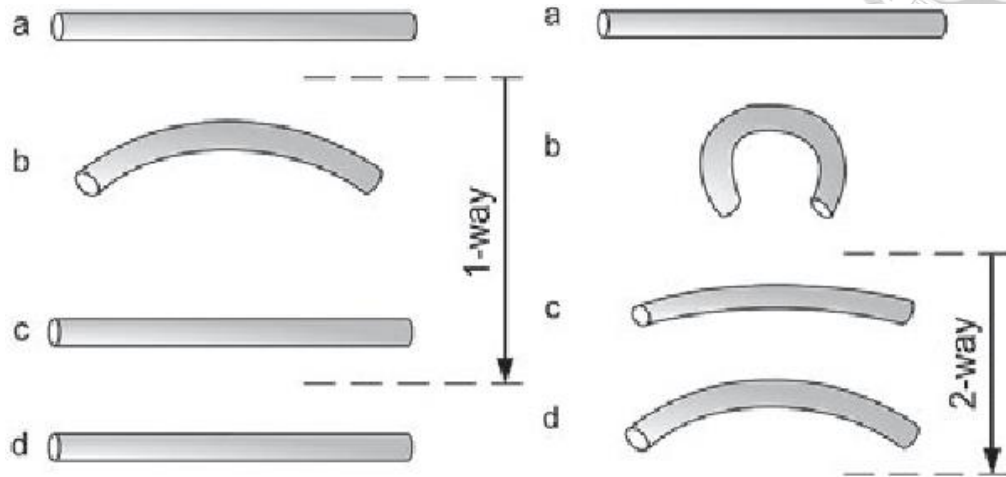


圖 2-3 單向形狀記憶效應(左)與雙向形狀記憶效應(右)示意圖[13]。

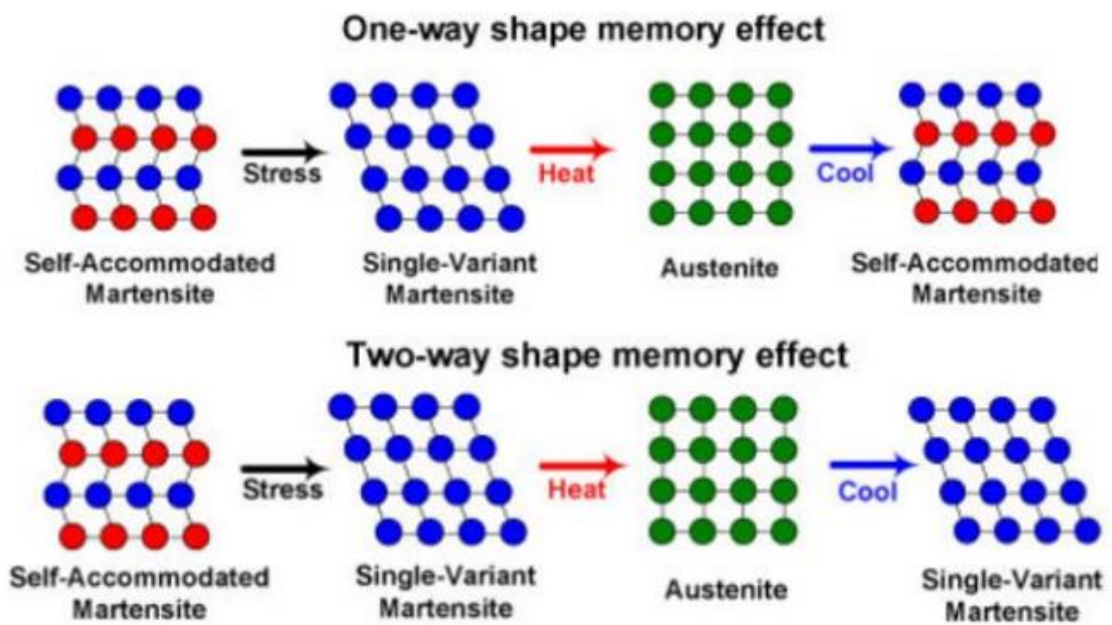


圖 2-4 單向形狀記憶效應(上)與雙向形狀記憶效應(下)過程中結構變化示意圖 [14]。

2-2-2 超彈性

超彈性是材料處在特定的條件下，會具有相當大的彈性應變量。這巨大的彈性應變量來源，主要是因為這中間還參雜了因母相變態成麻田散體相時提供的應變量，因此才會表現出比一般材料更大的彈性應變量。

有別於形狀記憶效應是透過溫度變化誘發相變態，超彈性是以應力誘發相變態。要讓形狀記憶合金表現出超彈性這一特性，需要使合金的溫度處在 A_f 溫度以上，即材料需處在母相的狀態下，且溫度還需處在 M_d 溫度以下，若材料處在高於 M_d 溫度的狀態下，則材料變形的過程中不會有相變態的過程。在滿足溫度的條件下，對合金施加外力產生形變後，再移除應力，材料會回復成原來未變形前的形狀，其應力應變圖會如圖 2-5 所示，而關於合金的超彈性應變量大小，則需視合金的成分而定。在上述中， M_d 溫度並非材料本身固有的特性，會受到該材料的母相降伏強度、晶體方位等因素影響而不同[15,16]。

圖 2-6 為 Cu-Zn 合金處在不同溫度下，所得到的應力-應變曲線圖。將各曲線的相變應力對溫度作圖，會得到二者間的關係，如圖 2-7 所示，而在圖 2-7 中也可以藉由相變應力與溫度之間所得的線性關係推測出 M_s 溫度，即圖中應力為 0 時對應到的溫度值。除此之外，相變應力與溫度間的關係也可用熱力學上的 Clausius-Clapeyron equation 表示[17]，式子如下所示：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{式 2-1}$$

式 2-1 中， P 為壓力、 T 為溫度、 ΔH 為相變態造成的熱變化、 ΔV 為相變態前後體積變化，而此式子也可以另一形式表示：

$$\frac{d\sigma_a}{dM_s} = -\frac{\Delta H}{T\varepsilon_0} \quad \text{式 2-2}$$

式 2-2 中， σ_a 為施加應力， ε_0 為相變態時在應力方向之應變量。

綜上所述，形狀記憶合金所具備的形狀記憶效應與超彈性，這兩種特性的共通點是都涉及到麻田散體與母相之間的相變態過程，而不同的地方在於，材料受到外力作用時所處的溫度，如圖 2-8 所示，若材料溫度處於 M_f 溫度以下時為形狀記憶效應，若溫度處於 $A_f < T < M_d$ 間為超彈性，若溫度超過 M_d 溫度則母相不會因受力產生應力誘發麻田散體，而是在母相彈性變形後，接著便是母相的塑性變形。

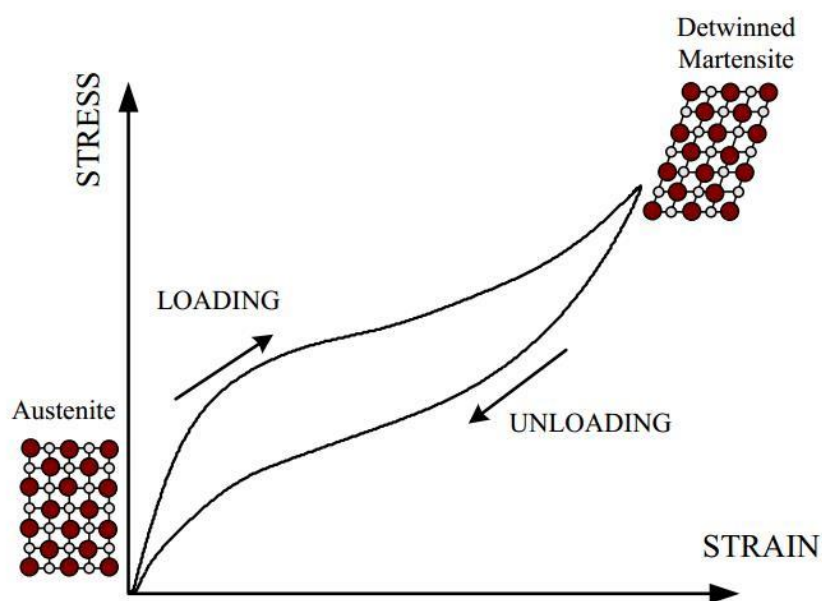


圖 2-5 超彈性之應力-應變曲線與結構變化示意圖[12]。

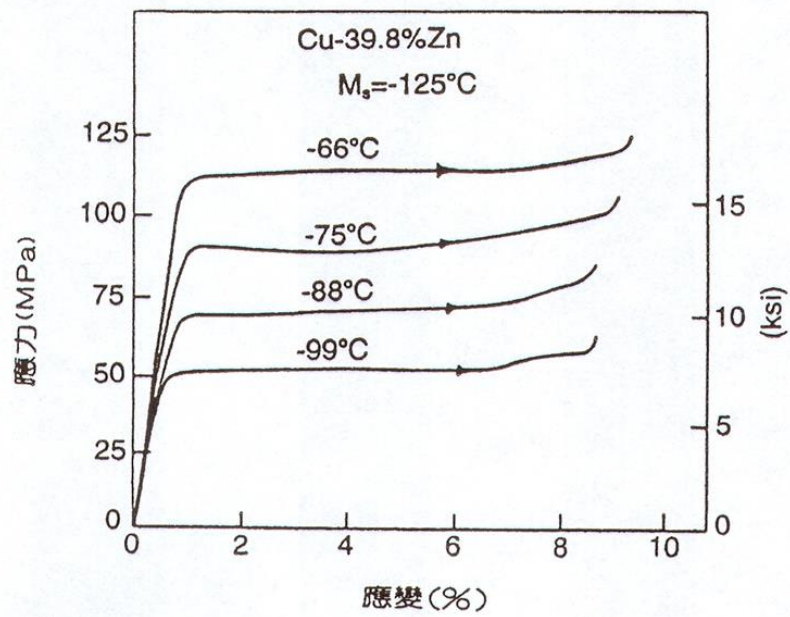


圖 2- 6 Cu-39.8%Zn 合金在不同溫度之應力-應變圖，圖中溫度皆高於 M_s 溫度 [8]。

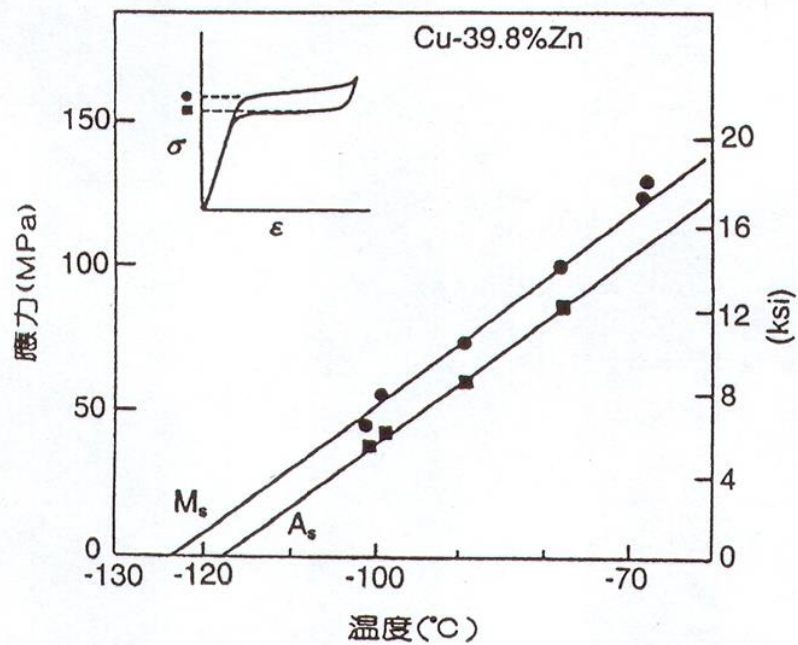


圖 2- 7 由圖 2-6 上各曲線的上平台相變應力(圓形)與下平台相變應力(方形)對溫度關係圖[8]。

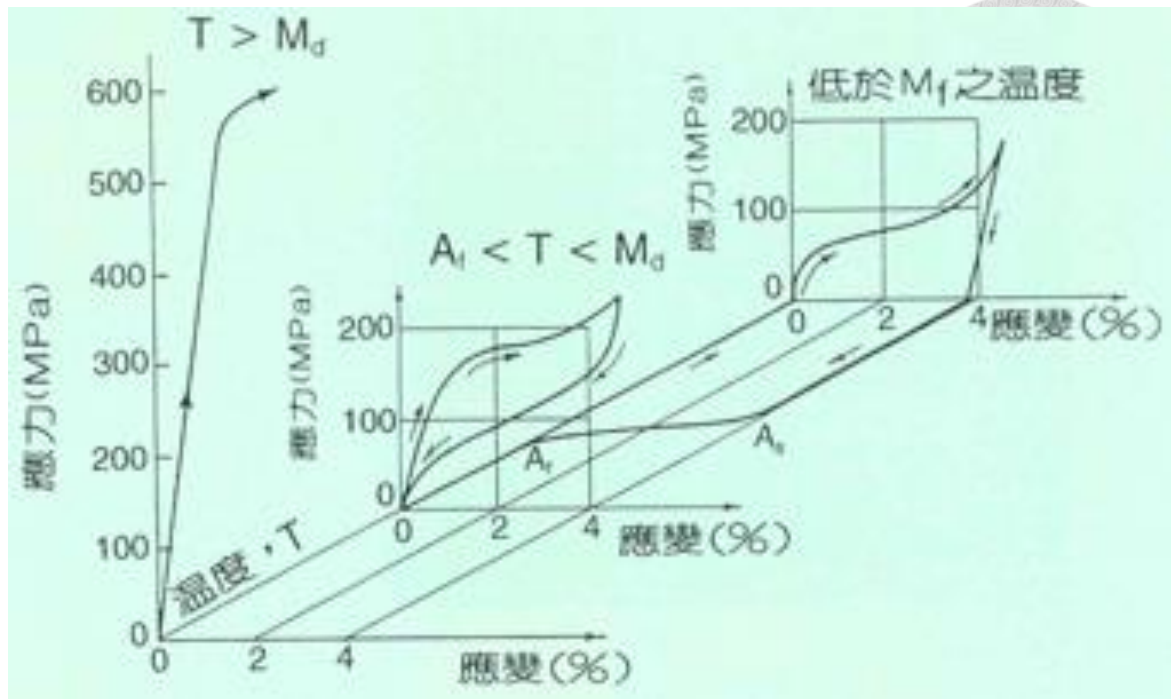


圖 2-8 形狀記憶合金於不同溫度下之應力-應變曲線圖[8]。



2-3 Cu-Al-Mn 形狀記憶合金

2-3-1 Mn 含量對形狀記憶特性的影響

圖 2-9 為 Cu-Al 合金的相圖，從圖中可以看到若材料由高溫(β 相)淬火至常溫時，降溫過程中材料會先經過 β (A2)轉換成 β_2 (B2)，然後 β_2 再轉換成 β_1 (D0₃)，而這過程也經歷了兩次序化轉換[18]，其中 β 為非序化結構， β_2 與 β_1 為序化結構。圖 2-10 可以看到在 Cu-Al 合金中加入不同含量的 Mn 元素會對 Cu-Al 合金的相圖產生影響，從圖上會發現添加 Mn 的含量越多，會使 β 相分布的範圍向較低 Al 含量的方向移動。圖 2-11 為添加不同含量 Mn 元素對序化轉換溫度的影響，圖中可以看到添加越多的 Mn 元素，會使得序化轉換溫度($T_{c^{A2/B2}}$ 、 $T_{c^{B2/D03}}$)上升，不過相較於 Mn 元素對序化轉換溫度的影響，Al 含量的增減對序化轉換溫度的影響更大，從圖上可以看到 Al 含量減少一些，序化轉換溫度便下降許多[19]。圖 2-12 的示意圖中，可以看到添加 Mn 元素會使得 β_1 相結構中特定位置的 Cu 原子被 Mn 原子所取代，使其結構從 D0₃ 變成 L2₁(Cu₂AlMn)。

圖 2-13 為 Al 含量對冷加工性、拉伸伸長率與形狀回復率的影響，可以看到隨著 Al 含量減少，冷加工性會不斷提升[20]，以含量約 16%為分界，16%以下伸長率到達最大值，而形狀回復率則不斷下降。其中原因在於 Al 含量 16%以下時母相序化程度低，而合金的序化程度是影響形狀記憶效應的重要因素，序化程度越高，麻田散體會更容易逆變態回母相原本的晶體結構和方向，也就是麻田散體相變態的過程會越具有可逆性。因此 Cu-Al-Mn 合金可以藉由調整 Mn 和 Al 的含量控制母相是否為序化結構，使合金的形狀記憶效應在不變差的同時，也能得到較其他 Cu 基形狀記憶合金好的冷加工率。

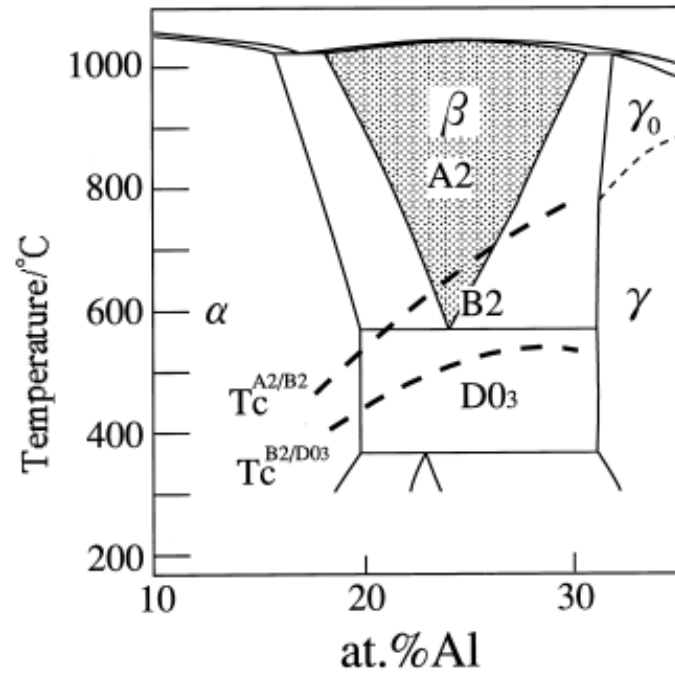


圖 2- 9 Cu-Al 合金之相圖[18]。

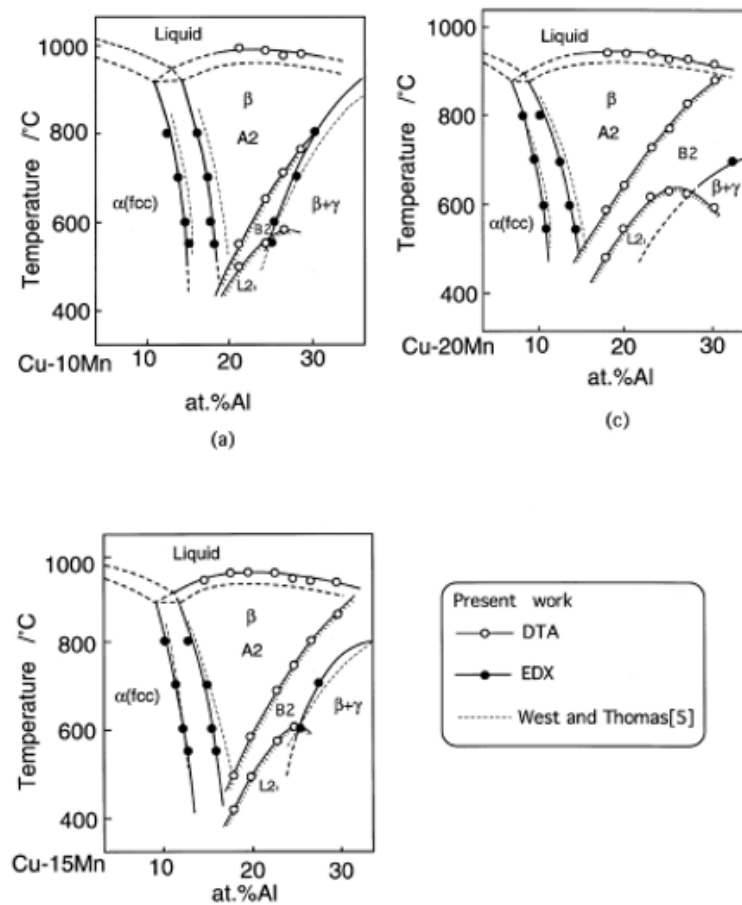


圖 2- 10 Mn 含量對 Cu-Al 合金相圖影響[19]。

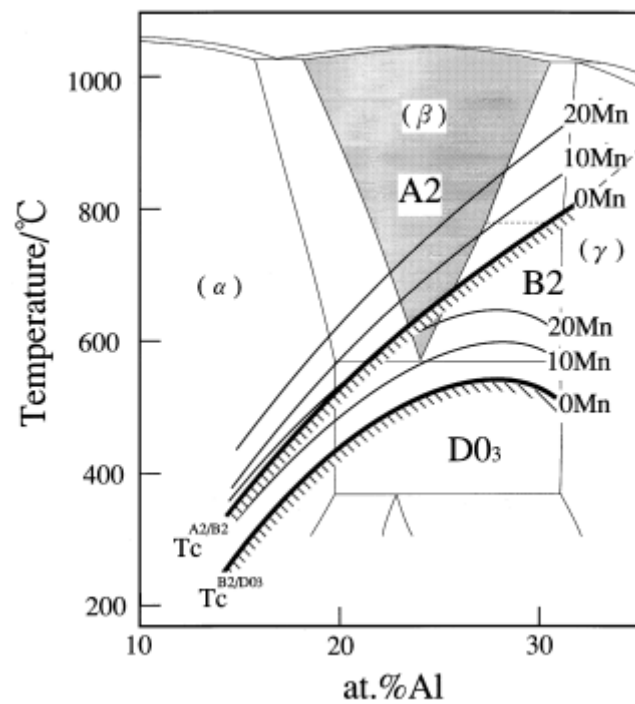


圖 2- 11 Mn 含量不同對序化轉換溫度的影響[19]。

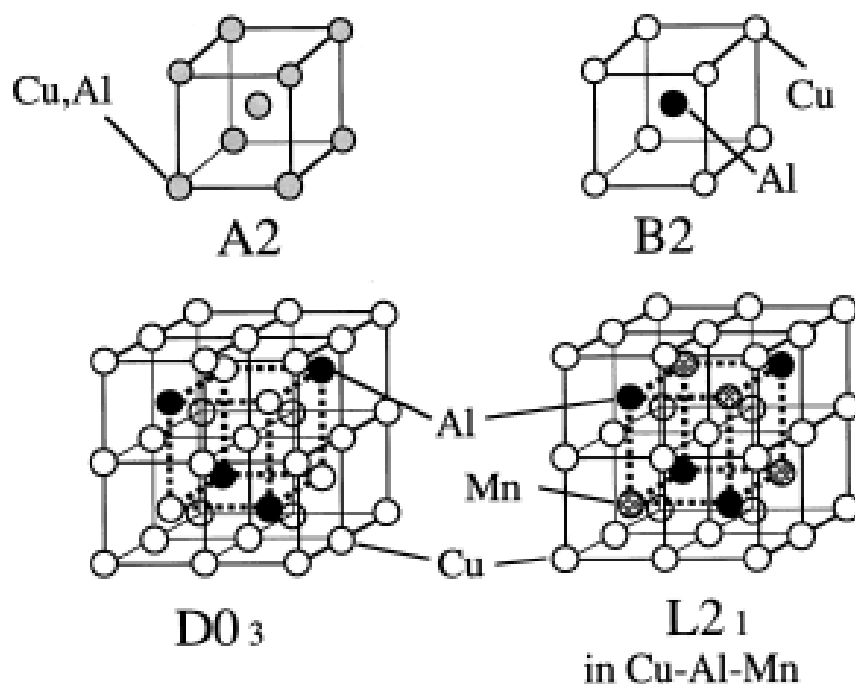


圖 2- 12 Cu-Al 合金(左)與 Cu-Al-Mn 合金之晶體結構圖[19]。

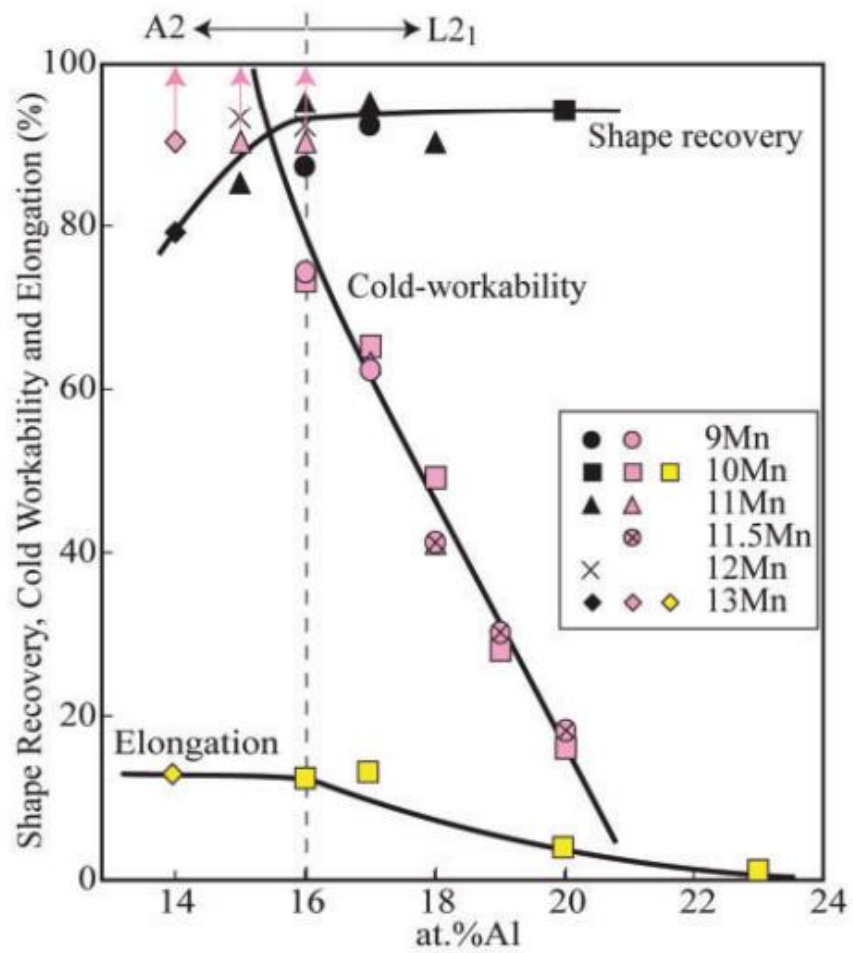


圖 2- 13 Al 含量對冷加工性、拉伸伸長率與形狀回復率的影響[20]。

2-3-2 成分與時效處理對形狀記憶特性之影響

圖 2-14 中可以看到在 Al 含量 16~20% 的範圍中，合金經過 200°C 時效處理後， M_s 溫度皆會增加，造成這一現象的原因與母相的序化程度有關，由圖 2-15 中可以看到在只調整 Al 跟 Mn 的情況下，Al 含量越高[20]，則母相的序化程度相較於 Al 含量低的高。還有另一造成序化程度低的原因，則是由於將合金進行淬火的時候，合金由高溫瞬間冷卻至低溫時，可能造成部分母相的序化轉換來不及完成，使材料內部仍殘留有非序化的母相，因此透過時效處理能使殘留的非序化母相轉變為序化母相。時效處理的部分，在常溫下也能進行，但相較於高溫的狀態，常溫下的時效處理序化轉換效率不高，需耗時較久，反之，高溫下雖然序化轉換效率高，但是會較快就有 α 相析出，造成合金的形狀記憶特性下降[21]。

圖 2-16 為 200°C 時效處理時間對硬度的關係圖，可以看到在該溫度下時效時間越長，則硬度會變得越大，而硬度會上升的主因為 α 相析出物出現所導致的，因此由此圖也可看出時效時間在經過一定時間後， α 相析出物會突然大量出現，使合金硬度急遽上升。

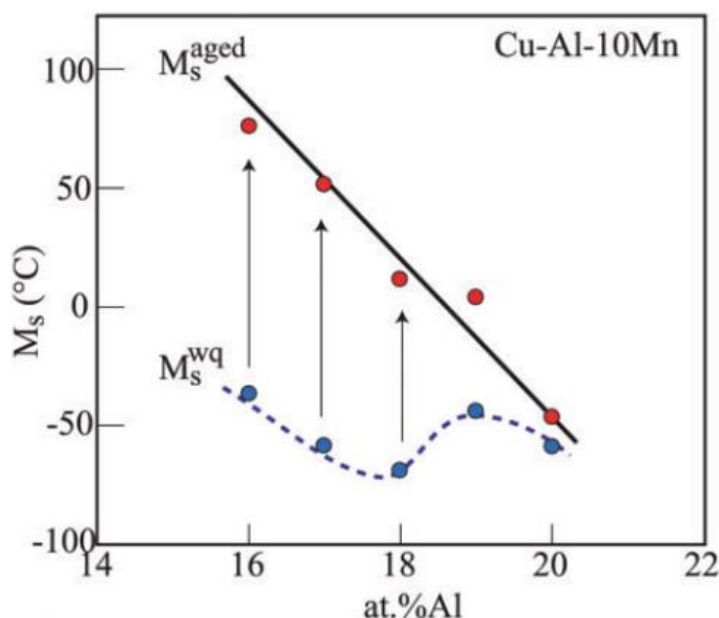


圖 2-14 Al 含量變化對 M_s 溫度影響，以及 M_s 溫度經時效處理後變化[20]。

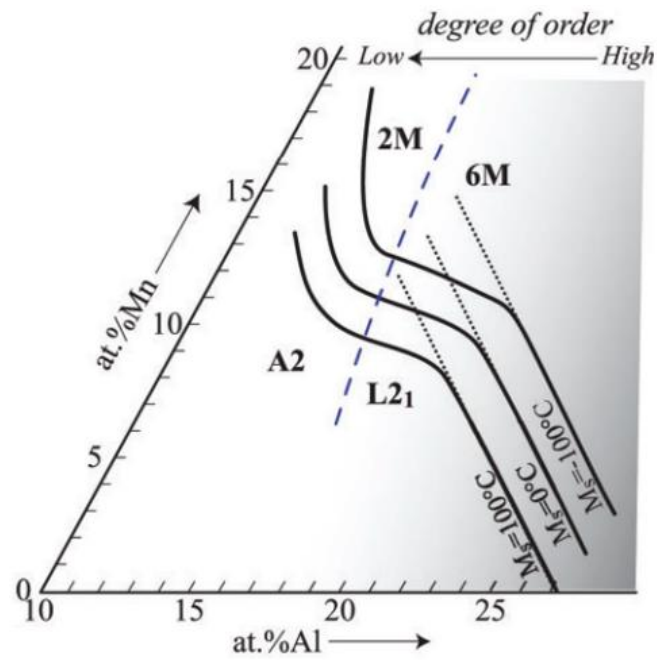


圖 2- 15 Al 與 Mn 含量變化對 Ms 溫度影響[20]。

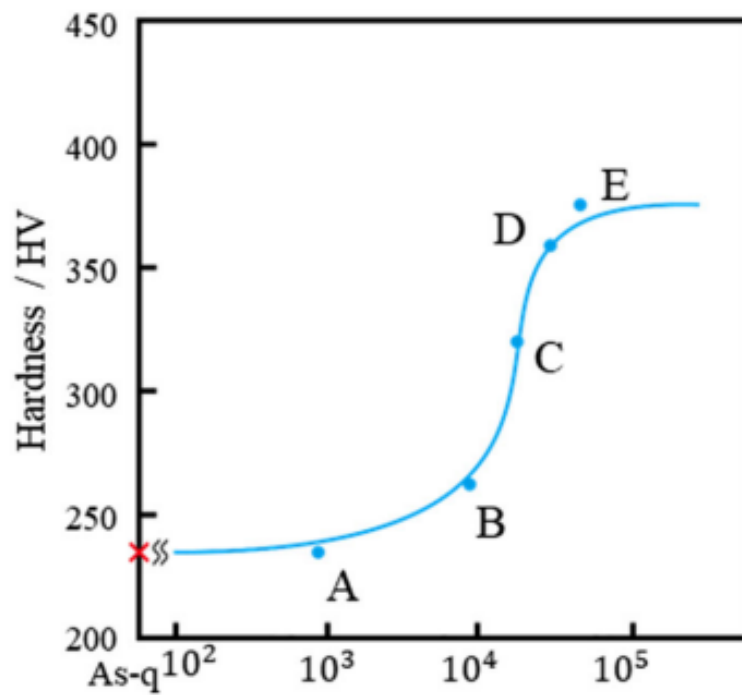


圖 2- 16 200°C 下時效處理時間與硬度關係圖[21]。

2-3-3 Cu-Al-Mn 形狀記憶合金單晶製備

多晶 Cu-Al-Mn 形狀記憶合金，在應用時易因晶界破裂，導致合金的形狀記憶特性大幅衰減，因此要將 Cu-Al-Mn 形狀記憶合金進行應用，需要減少其內部的晶界數量，若能製備成單晶則是最理想的情況。在 2013 年時，Omori 等人發現利用循環熱處理(cyclic heat treatment, CHT)的方式[22,23]，可以使 Cu-Al-Mn 合金內部誘發異常晶粒成長，促使材料在經過正常晶粒成長後，還可以使內部晶粒進一步增大。

圖 2-17 為循環熱處理的過程圖[24]，熱處理僅在 β 單相區與 $\beta + \alpha$ 雙相區間進行升降溫過程。由圖 2-18 的 A 圖中可以看到若僅以 900°C 退火處理 24 小時，則最後得到的晶粒尺寸約 2mm。圖 2-18 的 B 圖中可以看到在進行一次熱循環，並升溫回 β 單相區（800°C）內退火 10 分鐘後，再進行淬火，會得到長度約 7mm 的晶粒。圖 2-18 的 C 圖則是進行一次熱循環後，升溫回 β 單相區（900°C）內退火 60 分鐘，會得到最大約 20mm 的晶粒。圖 2-18 的 D 圖中可以看到對合金重複施行 5 次熱循環，最後得到的晶粒長度約為 50mm，由此可知在經歷越多次熱循環後，可以使晶粒成長得更大。

圖 2-19 中，合金因只進行高溫循環熱處理，最後只能得到竹節晶，而圖 2-20 中合金除了進行高溫循環熱處理外，還有進行低溫循環熱處理，最後得到等同整支材料長度（約 70cm）的單晶，造成這個差異的主要原因在於低溫循環熱處理會使已無法再成長的晶粒獲得再成長所需的驅動力。由圖 2-21 可以看到在高溫循環熱處理時，材料在降至 500°C 並持溫會使 α 相析出，然後升溫至 900°C 時， α 相會固溶並殘留次晶粒，接下來在進行退火的過程中，高角度晶界會開始遷移並消耗遷移範圍內的次晶粒，如圖 2-23 所示，而在高角度晶界遷移後，晶界經過的區域則沒有次晶粒存在，最後當晶界周圍的次晶界能不足以使晶粒繼續成長時，則晶粒會停止成長。重複此步驟，則晶粒會不斷成長，直到兩個異常成長的晶粒的邊界相互接觸到時，因驅動力不足而停止成長。

圖 2-22 為低溫循環熱處理之顯微結構示意圖。圖中一開始降溫至 500°C 並持溫時會有 α 相析出，然後將溫度上升至 740°C (略高於 α 相固溶溫度)，此時 α 相會固溶並殘留次晶粒，但先前存在的高角度晶界不會遷移。之後反覆於 500°C 與 740°C 間進行升降溫，以提高晶粒成長所需的驅動力。最後再將溫度提升至 900°C 會使晶粒再度成長，而之所以能夠獲得更大的驅動力促使晶粒再度成長，是因為在進行低溫循環熱處理時，會使次晶粒的方位角度差變大，進而累積更大的次晶界能來供給晶粒繼續成長所需的驅動力。

總結上述內容，若循環熱處理僅進行高溫熱循環，則晶粒在成長至一定程度大小時，會因與其他成長後的晶粒相互接觸到而無法再成長，若在高溫熱循環之後再加上低溫熱循環，則會因低溫熱循環過程中累積更大的驅動力，使晶粒繼續成長，透過此方法可以生產出如圖 2-20 中的整支材料長度的大單晶。

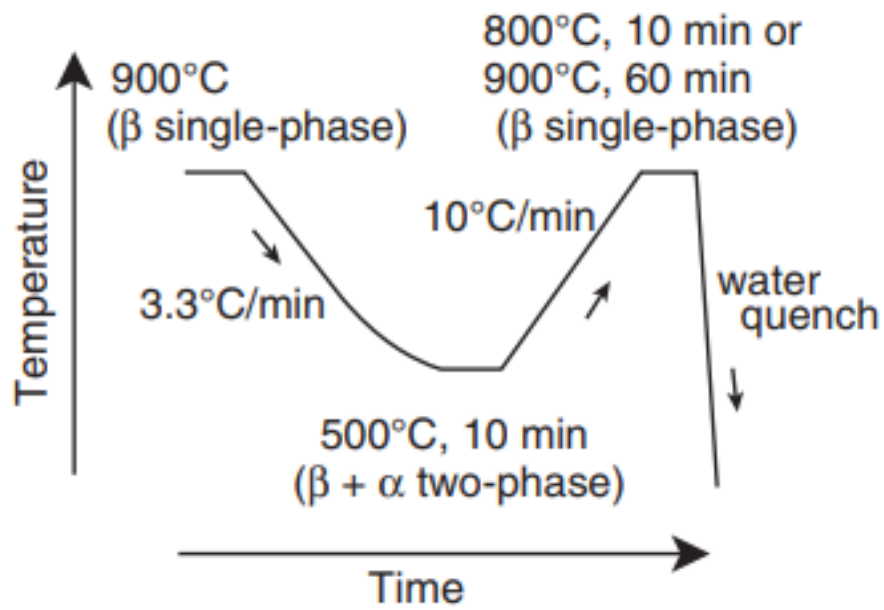


圖 2-17 循環熱處理之單次熱處理過程圖[22]。

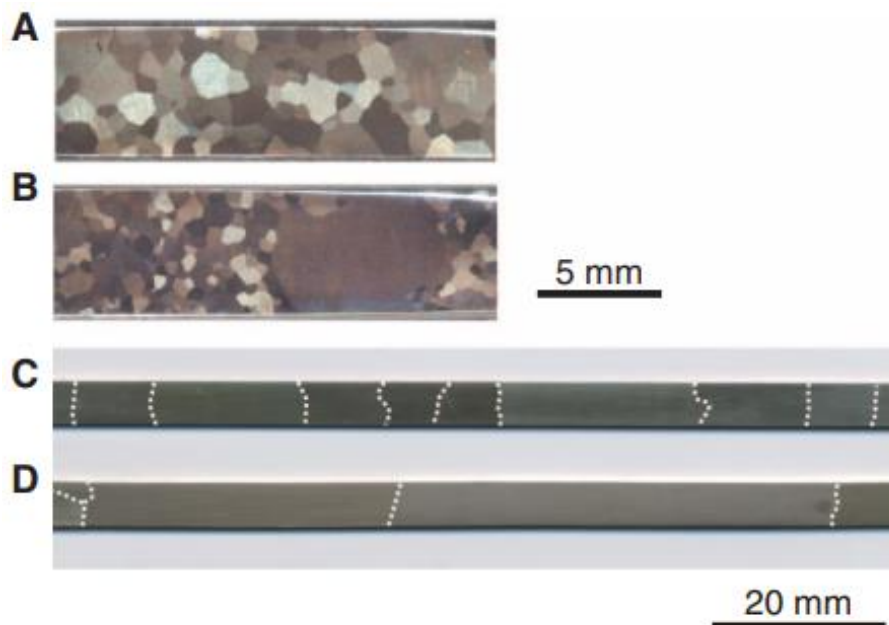


圖 2-18 材料經各式熱處理後之微結構[22]。

(A)900°C 退火 24 小時 (B)1 次循環熱處理，最後加熱至 800°C 持溫 10 分鐘 (C)1 次循環熱處理，最後加熱至 900°C 持溫 60 分鐘 (D)經過 5 次循環熱處理。循環熱處理方式為圖 2-17 的流程。

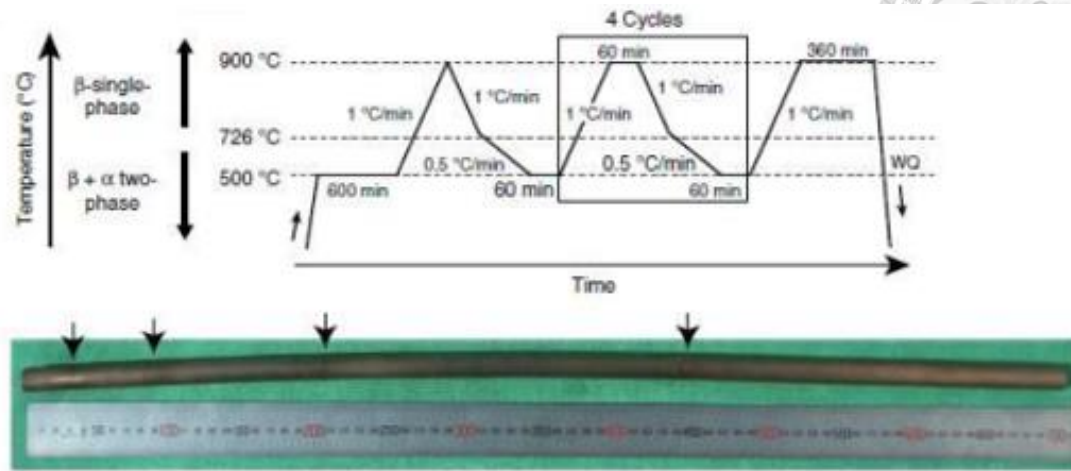


圖 2-19 進行 4 次高溫熱循環後的材料與流程圖[22]。

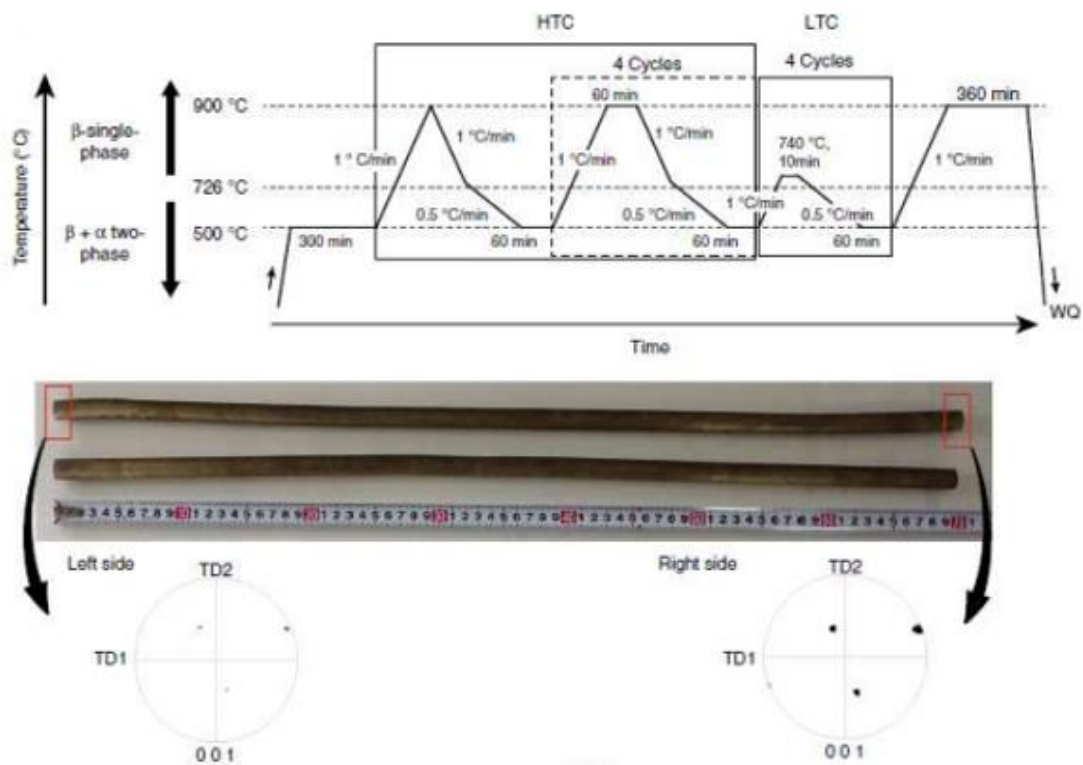


圖 2-20 進行 4 次高溫熱循環後，再進行 4 次低溫熱循環後的材料與流程圖 [22]。

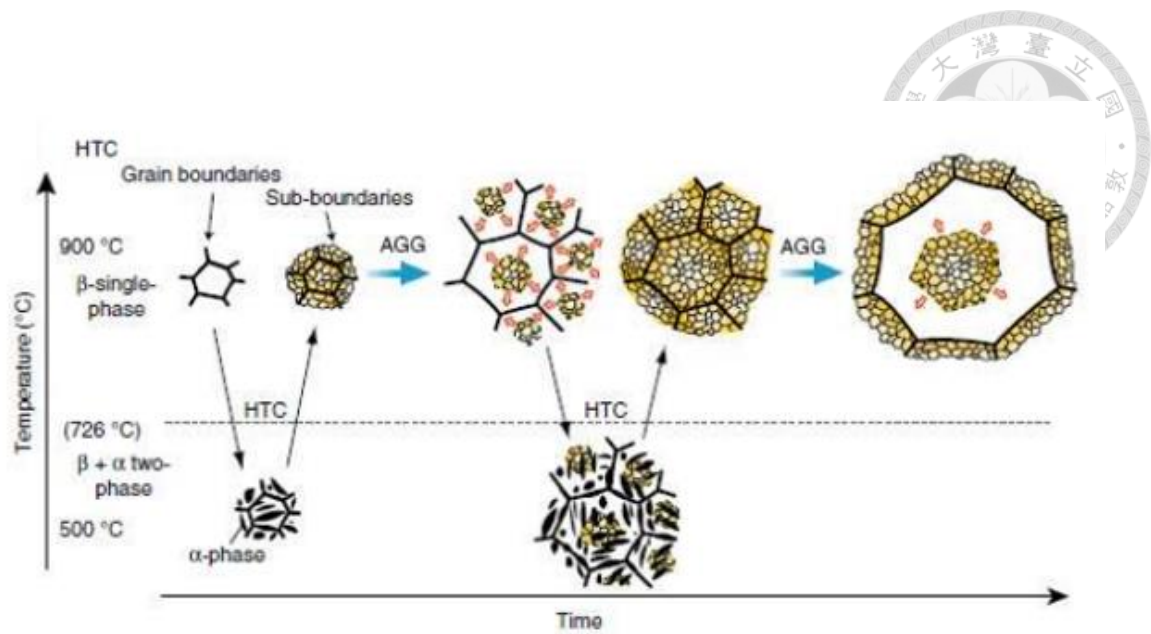


圖 2- 21 進行高溫熱循環時，材料的微結構變化[24]。

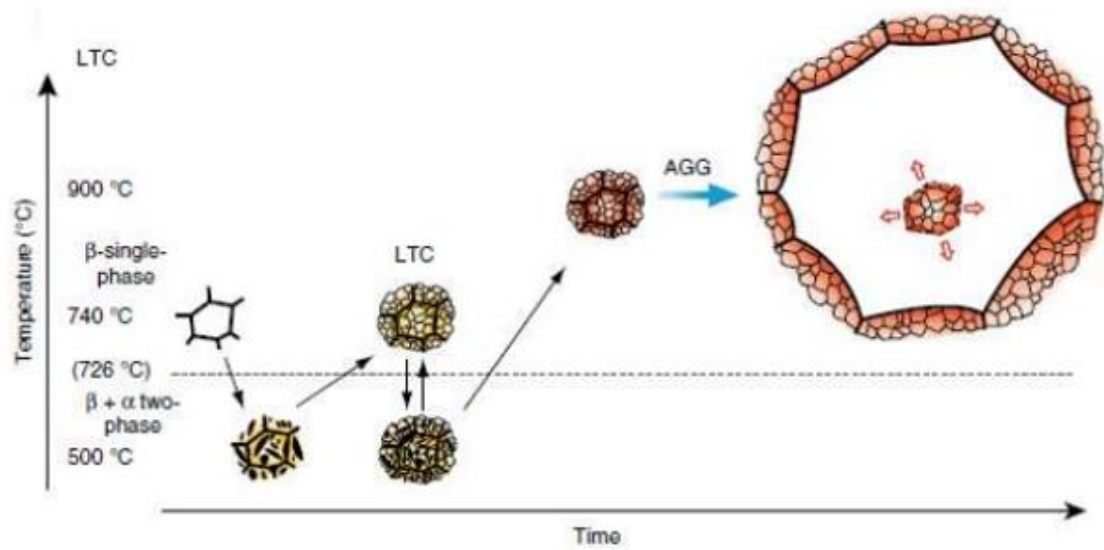


圖 2- 22 進行低溫熱循環時，材料的微結構變化[24]。

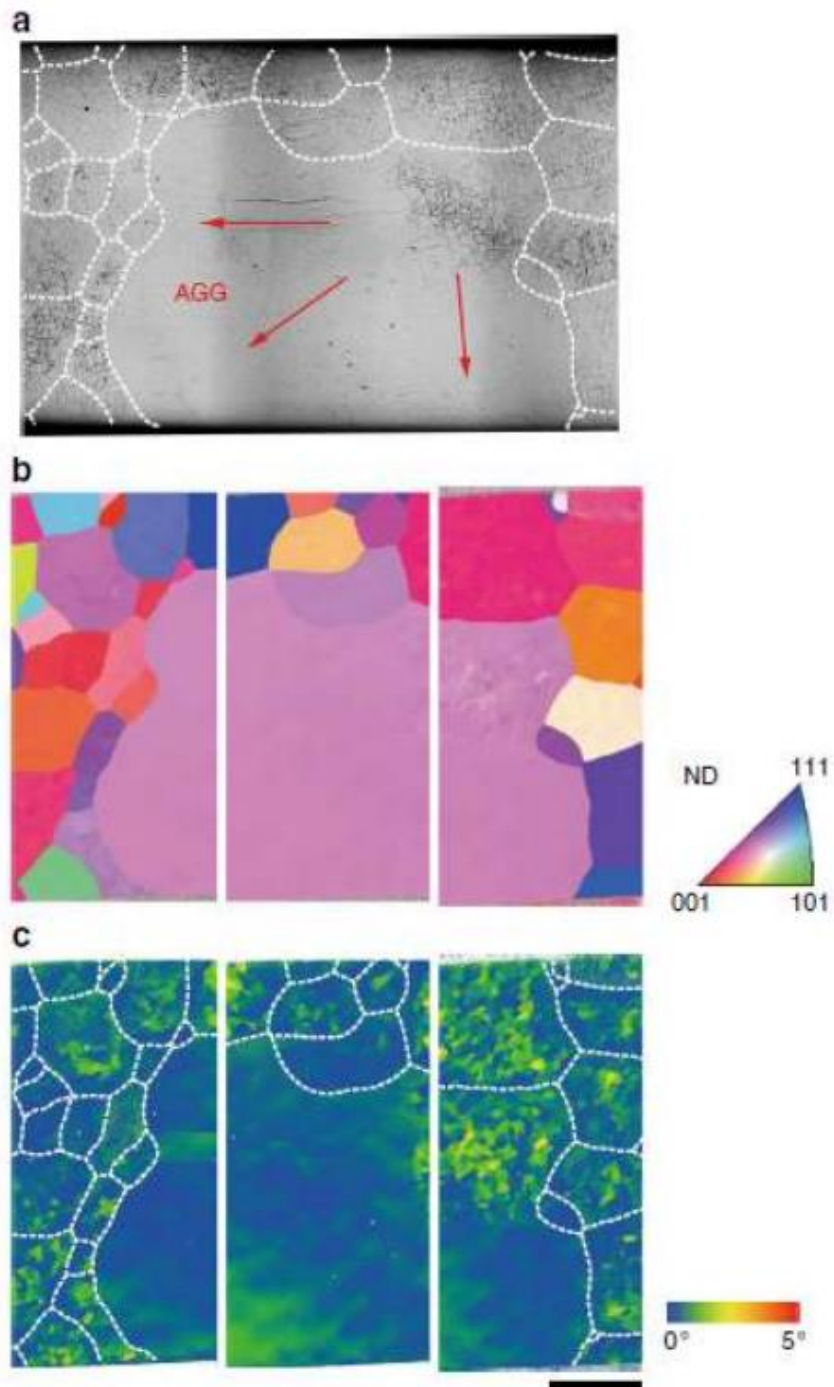


圖 2- 23 晶粒成長後，晶界因遷移經過的地方無次晶粒[24]。



2-4 超彈性理論應變計算

由於形狀記憶合金相變態產生的麻田散體是屬於熱彈性麻田散體，其相變過程為非擴散性的，且母相相變態至麻田散體相的過程結構為均勻變形。因此可以矩陣的形式描述合金在相變態前後的結構變化[25]，式子如下所示：

$$e_i^m = U_i e_i^a \quad \text{式 2-3}$$

式 2-3 中 e_i^m 為麻田散體的晶格向量、 e_i^a 為母相的晶格向量、 U_i 為母相相變態至麻田散體相時的轉換矩陣。其中會影響轉換矩陣的要素有兩個相的結構、兩相之間轉換的方式，以及兩相各自的晶格常數。

Cu-Al-Mn 合金從母相相變態成麻田散體相的過程，結構上來看是由面心立方結構轉變為簡單單斜結構[26,27]，因此面心立方轉變成單斜結構的轉換矩陣，需選擇以晶格邊緣(cube-edge)為軸，向順時針或逆時針方向相變成麻田散體的類型進行計算。此類相變會有 12 個可能產生麻田散體兄弟晶的方向，每個方向會對應到一個轉換矩陣，如式 2-4 所示：

$$\begin{aligned} U_1 &= \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \rho & \sigma \\ 0 & \sigma & \tau \end{pmatrix} & U_2 &= \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \rho & -\sigma \\ 0 & -\sigma & \tau \end{pmatrix}, \\ U_3 &= \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \tau & \sigma \\ 0 & \sigma & \rho \end{pmatrix} & U_4 &= \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \tau & -\sigma \\ 0 & -\sigma & \rho \end{pmatrix}, \\ U_5 &= \begin{pmatrix} \rho & 0 & \sigma \\ 0 & \beta & 0 \\ \sigma & 0 & \tau \end{pmatrix} & U_6 &= \begin{pmatrix} \rho & 0 & -\sigma \\ 0 & \beta & 0 \\ -\sigma & 0 & \tau \end{pmatrix}, \\ U_7 &= \begin{pmatrix} \tau & 0 & \sigma \\ 0 & \beta & 0 \\ \sigma & 0 & \rho \end{pmatrix} & U_8 &= \begin{pmatrix} \tau & 0 & -\sigma \\ 0 & \beta & 0 \\ -\sigma & 0 & \rho \end{pmatrix}, \\ U_9 &= \begin{pmatrix} \rho & \sigma & 0 \\ \sigma & \tau & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} & U_{10} &= \begin{pmatrix} \rho & -\sigma & 0 \\ -\sigma & \tau & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \\ U_{11} &= \begin{pmatrix} \tau & \sigma & 0 \\ \sigma & \rho & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} & U_{12} &= \begin{pmatrix} \tau & -\sigma & 0 \\ -\sigma & \rho & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad \text{式 2-4}$$

而轉換矩陣中的各項參數的計算則如式 2-5 所示：

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma(\sin\theta + \cos\theta)}{2\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin\theta}}, \\ \sigma &= \frac{\alpha^2 - \gamma^2}{2\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin\theta}}, \\ \tau &= \frac{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma(\sin\theta - \cos\theta)}{2\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin\theta}}, \\ \beta &= \frac{b}{a_0}, \alpha = \frac{\sqrt{2}a}{a_0}, \gamma \propto \frac{c}{a_0},\end{aligned}\quad \text{式 2-5}$$

其中母相晶格常數 $a_0 = 5.855\text{\AA}$ ，麻田散體相晶格常數 $a = 4.437\text{\AA}$ 、 $b = 5.3\text{\AA}$ 、 $c = 12.78\text{\AA}$ ， $\theta = 95.88^\circ$ 。

得到轉換矩陣後，再來代入應變公式中，即可求得該方位麻田散體在欲觀察的方向上所提供的應變量，應變公式的推導如以下所示：

(1) 假設在拉伸方向上，晶格的原始長度為 dx ，晶格變形後的長度為 dy ，轉換矩陣為 U ，則可表示為 $dy = Udx$ ， e 為單位向量。

$$\begin{aligned}(2) \text{ Strain} &= \frac{|dy| - |dx|}{|dx|} = \frac{|dy|}{|dx|} - 1 = \frac{\sqrt{dy \cdot dy}}{|dx|} - 1 \\ &= \frac{\sqrt{(Udx) \cdot (Udx)}}{|dx|} - 1 = \left[\sqrt{\left(U \frac{dx}{|dx|} \right) \cdot \left(U \frac{dx}{|dx|} \right)} \right] - 1 \\ &= \left[\sqrt{(Ue) \cdot (Ue)} \right] - 1 = \left[\sqrt{e \cdot (U^T U e)} \right] - 1\end{aligned}\quad \text{式 2-6}$$

將轉移矩陣與拉伸方向上的單位向量代入式 2-6 中，可求得該轉移矩陣所對應方位的麻田散體在拉伸方向理論上能提供的超彈性應變，若將各個方位的晶粒取向代入計算理論應變量，則可得到如圖 2-25 的晶體方位對理論應變的圖，從圖中可以看到當晶粒取向越接近 $[001]$ 方位時，晶粒所能提供的應變量也就越大，而取向越接近 $[111]$ 的方位，則提供的應變量越小。



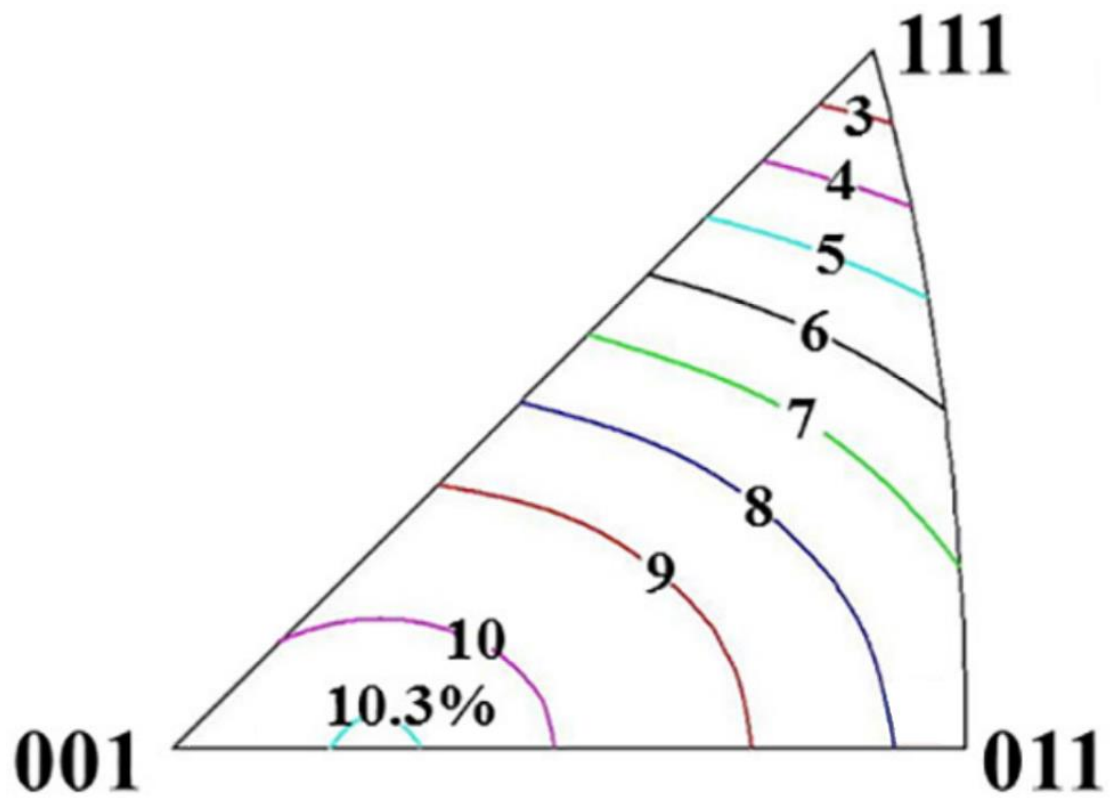


圖 2- 24 不同晶粒取向在拉伸方向上所能提供的理論超彈性應變量[28]。

2-5 超彈性應力應變循環

形狀記憶合金的拉伸超彈性性質，具有相當大的應變量，且可以在卸載後完全回復，但是在多次拉伸後，會發現超彈性應變量開始減少，且合金在卸載後也不完全回復。其中原因據 K.N. Melton 的研究指出 NiTi 形狀記憶合金在多次的應力應變循環下，會不斷的導入差排，使合金產生塑性變形[29]，另外在 S. Miyazaki 的研究中則提出這些堆積的差排會使 NiTi 形狀記憶合金內部產生內應力，內應力會阻礙麻田散體相逆變態回母相[30,31]，因此在多次拉伸後，殘留的麻田散體會累積的越來越多，使合金的回復量越來越少，而內應力除了使麻田散體相不易逆變態回母相外，還能使合金在下次拉伸時更容易產生應力誘發麻田散體。

在 H. Kato 的研究[32]中，Cu-Al-Mn 形狀記憶合金的應力-應變曲線會隨拉伸次數增加會發生變化，如圖 2-25 所示，可以分成四個階段。第一階段如圖 2-25(a)所示，在第一次($N=1$)拉伸時，因為還沒有殘留應變累積，曲線中的平台區(ϵ_T)呈現水平的樣子。第二階段如圖 2-25(b)所示，為進行多次($1 < N < N_C$, N_C 為相變應力降至 0 時的拉伸次數)拉伸後所呈現出的應力應變曲線，可以看到除了殘留應變累積了一定量外，曲線中的平台區也呈現傾斜的樣子，平台區之所以會傾斜是因為合金內部的殘留應變分布並不是均勻分布在整個合金中，而是以最早出現差排的位置為中心，此處累積殘留應變量較多，離此處越遠則累積越慢，因此合金內部各處相變所需應力應該會以差排出現位置為中心向外呈現梯度遞增的樣子。第三階段如圖 2-25(c)所示，在拉伸次數達到一定次數後($N = N_C$)，後續拉伸時曲線相變應力為 0，且曲線仍可觀察到有遲滯出現，代表拉伸過程中內部仍有相變發生，因此殘留應變也會繼續累積。第四階段如圖 2-25(d)所示，在拉伸次數足夠多($N \gg N_C$)的情況下，當累積殘留應變量與試片的超彈性

應變量相當時，後續拉伸所觀察到的曲線則呈現彈性的狀態，且不會有遲滯出現，代表拉伸過程已無相變發生，拉伸時只剩殘留麻田散體的彈性變形而已。

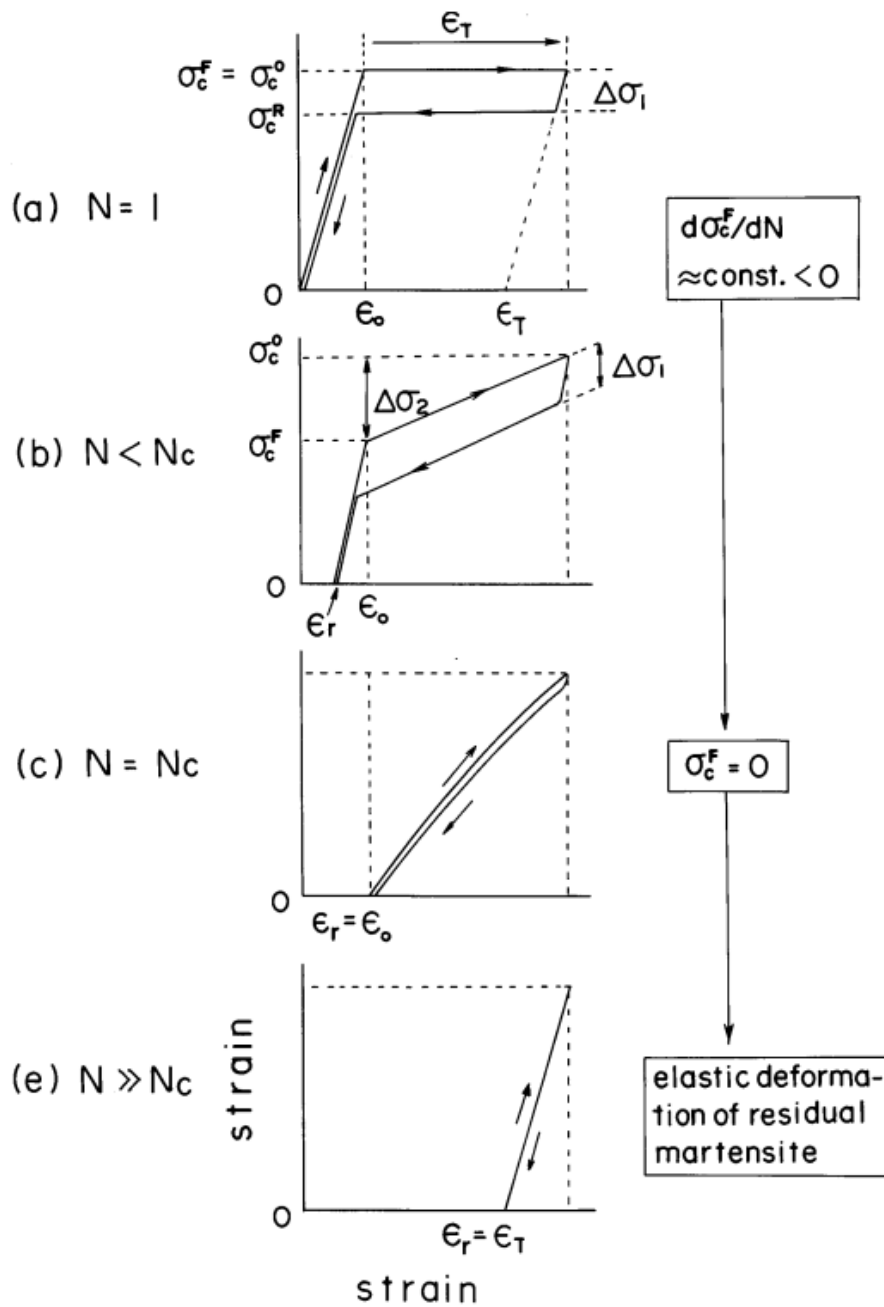


圖 2-25 超彈性循環拉伸之應力應變曲線隨拉伸次數變化示意圖[32]。

ϵ_T 為超彈性應變量、 ϵ_0 為彈性應變量、 σ_c^0 為第 1 次拉伸所需相變應力、 σ_c^F 為當次拉伸所需相變應力、 σ_c^R 為卸載時麻田散體開始逆變態回母相時應力、 $\Delta\sigma_1$ 為第 1 次拉伸時應力-應變曲線的應力遲滯、 N 為拉伸次數、 N_c 為相變應力衰減至 0 時的拉伸次數。

第三章 實驗方法



3-1 合金配置與熔煉

熔煉合金所使用的金屬元素 Cu、Al、Mn 純度皆為 99.99wt%，且熔煉所使用的設備為真空電弧熔煉爐(vacuum arc remelting, VAR)，如圖 3-1 所示。

熔煉前，先將 Mn 進行酸洗，此步驟目的為去除表面的氧化層與雜質，使用的酸洗液成分的組成比例為 $\text{HNO}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 4$ ，並以超音波震盪機震盪加快反應，酸洗所需時間視元素表面是否皆呈現金屬色澤，酸洗完成後，立刻將 Mn 元素浸泡在乙醇中，以避免氧化，其餘元素則浸入丙酮中，再以超音波震盪去除表面雜質。

酸洗後的元素確認為乾燥狀態後，先將欲配置合金依原子比例與預期配置的總重，換算出各個元素所需的重量，再使用微量電子天秤進行配重，配重時，每個元素重量需與換算出的重量誤差在 $\pm 0.09\text{mg}$ 以內。

熔煉前先以迴轉式泵抽真空至 10^{-3}torr 後，通入高純度氬氣作為保護性氣體。熔煉合金前，先以純 Ti 作為吸氧劑(getter)，將其熔化 2 次來吸收爐內剩餘氧氣，之後再開始熔煉合金。熔煉合金時，合金鑄錠需反覆翻面重熔，共熔煉 6 次，以確保其成分均勻。熔煉出的鑄錠重量損失率需小於 0.05% 以內，以確保熔煉出的合金成分與預期的差異不會過大。

將熔煉出的鑄錠於 800°C 下進行熱軋延，之後再進行冷軋延，軋延機為日本大東製造所(DAITO SEISAKASHO)製造的 2 High Rolling Mill, model DBR 150X200 二重試軋延機，如圖 3-2 所示。軋延時的軋延速率設為 10 m/min ，而熱軋延時需額外加熱軋輪至 120°C 。熱軋延時，將鑄錠置於空氣爐中，加熱至 800°C ，使鑄錠軟化，再迅速將其取出進行一次軋延後，隨即放回爐中加熱回 800°C ，並重複此流程直至鑄錠的厚度剩約 4.5mm 左右。待鑄錠完全冷卻後，再進行冷軋

延，反覆軋延數次後鑄錠厚度剩約 2.5mm。

最後，將軋延過後的鑄錠，以 CNC 線切割機切出實驗所需的狗骨頭狀試片，如圖 3-3 所示，之後進行循環熱處理長單晶後，再淬火，然後將試片進行 200°C 時效 10 分鐘穩定相變態溫度。

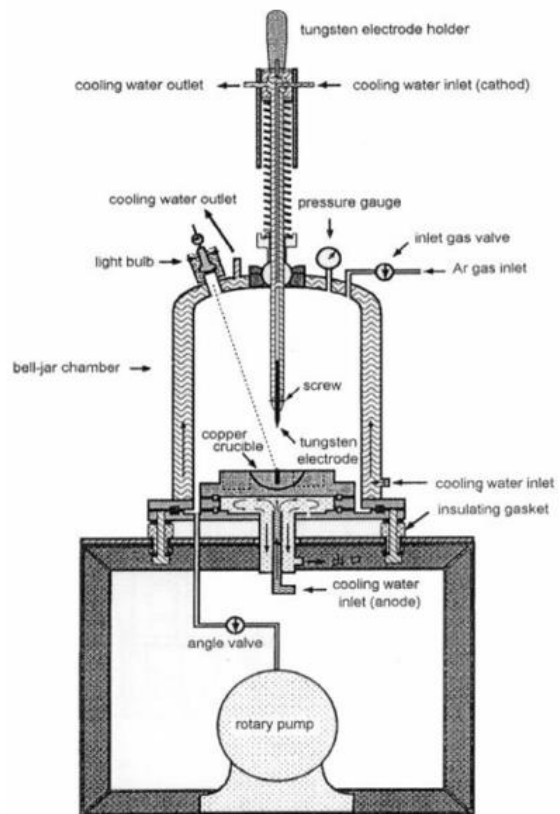


圖 3-1 真空電弧熔煉爐(VAR)。

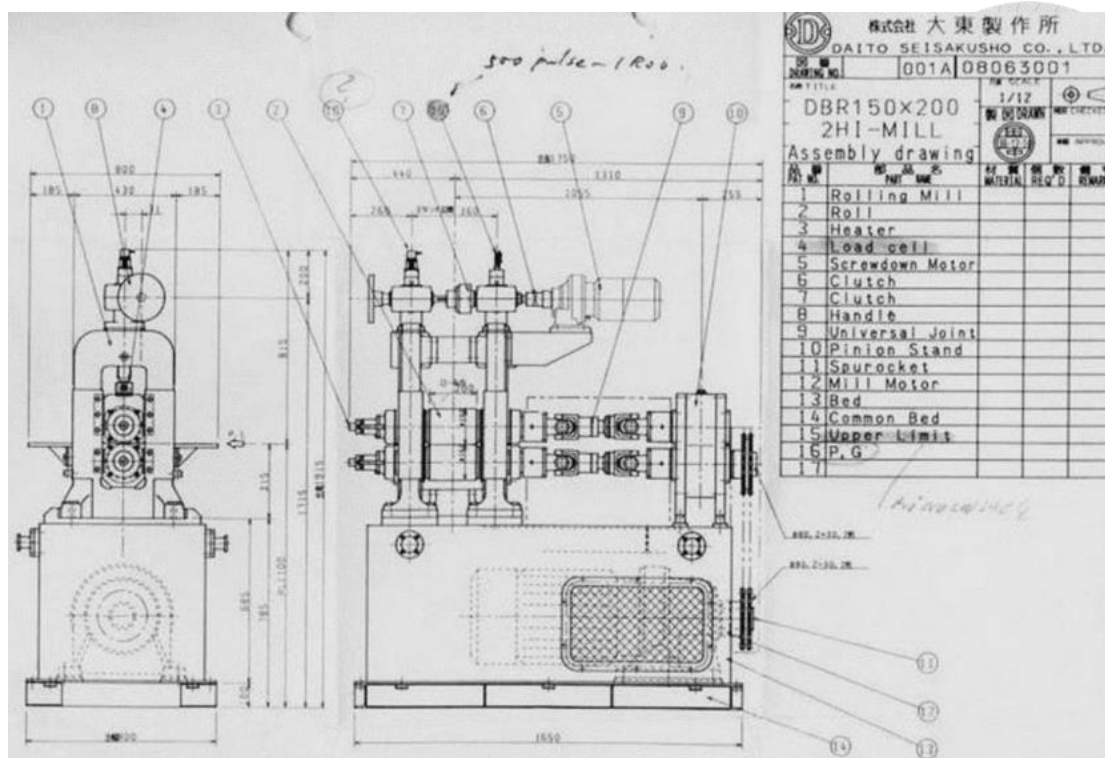


圖 3- 2 2 High Rolling Mill, model DBR 150X200 二重試軋延機。

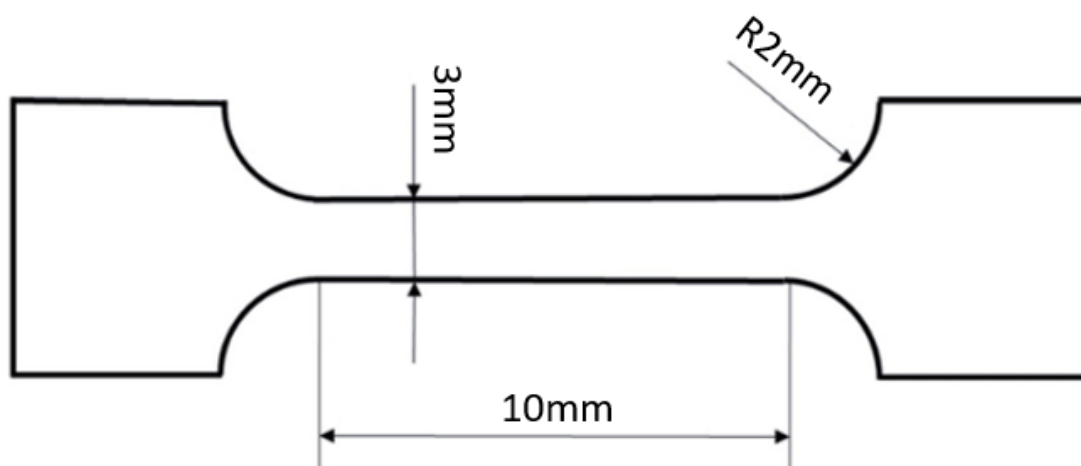


圖 3- 3 實驗用試片尺寸。

3-2 製備單晶試片

以循環熱處理的方式製備單晶試片，先將試片封入石英管中，置於爐內進行 6 次高溫循環熱處理，再進行 6 次低溫循環熱處理後，取出並淬火，其中高溫循環熱處理是在 900°C 與 500°C 之間進行升降溫，且都在兩溫度持溫 1 小時，升降溫速率為 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，而低溫循環熱處理則是在 740°C 與 500°C 進行升降溫，持溫時間則是 740°C 時為 10 分鐘， 500°C 時為 1 小時，升降溫速率為 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，整個循環熱處理流程如圖 3-4 與圖 3-5 所示。

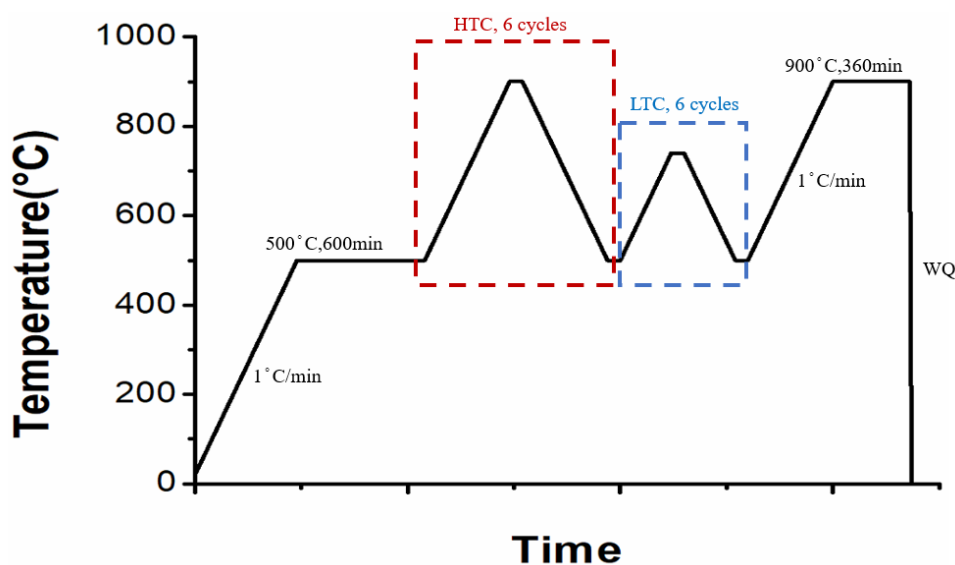


圖 3-4 循環熱處理流程圖。

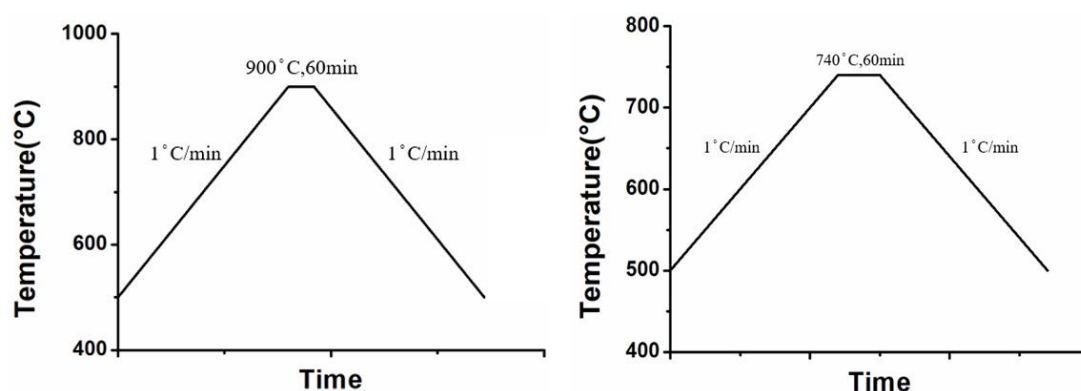


圖 3-5 循環熱處理流程圖中，高溫循環熱處理(HTC)與低溫循環熱處理(LTC)。

右圖為 HTC、左圖為 LTC。

3-3 相變態溫度量測

以示差掃描熱分析儀量測熱處理後試片的相變溫度，確認是否在實驗所處的溫度下，試片是處於母相的狀態，使用的儀器為美國 TA (Thermal Analysis) 公司之 DSC25，如圖 3-6 所示。量測用的試片重量約在 20mg，將試片放入專用鋁盤後蓋上鋁蓋，腔體內通入氮氣防止鋁盤結冰受損。量測時設定的流程如下：

- (1)由室溫升溫至高溫($>A_f$)；
- (2)持溫一分鐘
- (3)開始記錄數據；
- (4)由高溫以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降溫至低溫($<M_f$)；
- (5)持溫一分鐘；
- (6)以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至高溫($>A_f$)；
- (7)停止數據紀錄。

量測結果以 TA 公司的 Trios 軟體進行分析，分析結果所得出的曲線，曲線上方為冷卻(放熱)過程，而下方為升溫(吸熱)過程，曲線示意圖如圖 3-7 所示，曲線上能觀察到在冷卻與升溫過程皆有一個峰值，此峰值為試片出現相變時產生的，因此峰的起點與終點則分別為相變開始的溫度與結束的溫度。



圖 3-6 示差掃描熱分析儀(DSC)。

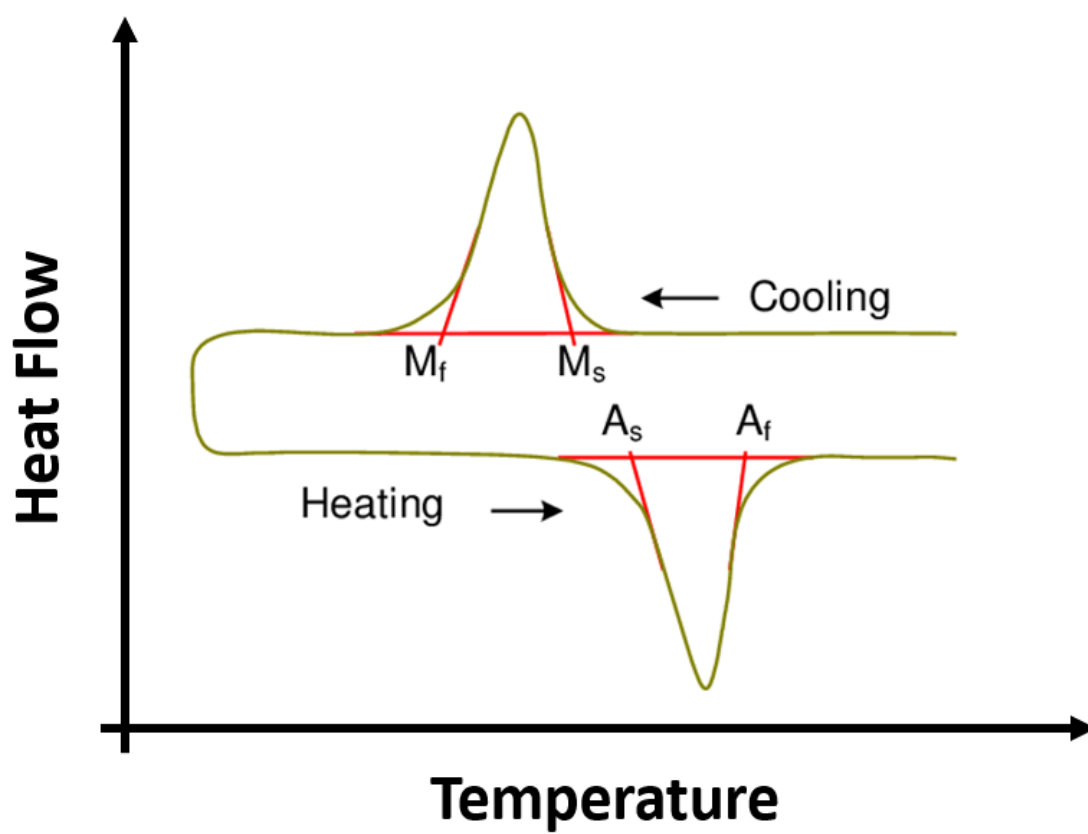


圖 3-7 DSC 曲線示意圖[33]。

3-4 EBSD 晶體方位分析

將經過熱處理後的每塊試片，以中速鑽石切割機切下試片兩端，並進行熱鑲埋後，將鑲埋塊有試片那一面依序以 600 號、1200 號、2000 號、4000 號砂紙進行研磨，之後再依序以 $1\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 與 $0.05\mu\text{m}$ 之鑽石拋光液拋光，去除試片表面的刮痕，最後以 $0.02\mu\text{m}$ 之 SiO_2 拋光來去除表面應力場，拋光機則是使用美國 Buehler 公司之 MINIMET 1000。以 JEOL JSM-7800F Prime 場發射槍掃描式電子顯微鏡觀察(scanning electron microscopy, SEM)，加速電壓使用 18 kV，試片平面的法線方向與之後進行實驗時的拉伸方向平行。

3-5 循環拉伸實驗

拉伸實驗使用的拉伸機為 AG-IS 50KN 型拉伸試驗機，如圖 3-8 所示。同時搭配 VIC-2D DIC (digital image correlation) 非接觸式變形及應變量測系統，加載前先選取 gauge 的範圍，加載時可即時顯示此範圍內的應變量，拉伸機的設定則加載階段設定夾頭的最大位移量，而卸載階段則設定夾頭停止在應力為 0 時，試驗所使用的試片需先在欲觀察的那面噴上黑色的漆做為黑底，使分析時能夠有較好的對比，之後在黑底之上再噴上粉末狀的白漆，做為軟體在分析表面應變量時參考的點，噴漆後表面如圖 3-9 所示。

進行循環拉伸前，先將與循環拉伸所使用的試片相同晶體方位的另一個試片，進行拉伸超彈性測試，確認此方位在能幾乎完全回復的條件下，所能拉伸的最大應變量為多少，並以此應變量為該晶體方位試片在循環拉伸實驗時，拉伸的最大應變量；進行循環拉伸實驗時，會先觀察試片在拉伸到指定的應變量時，所需的位移量，並以此位移量作為往後該試片每次拉伸時需拉伸到的位置，而每次卸載後將此位移量減去試片在卸載至應力為 0 時殘餘的位移量，做為下次拉伸時設定

的位移量，之後反覆這動作，直到試片的超彈性應變幾乎完全衰退為止。



圖 3- 8 AG-IS 50KN 型拉伸試驗機。

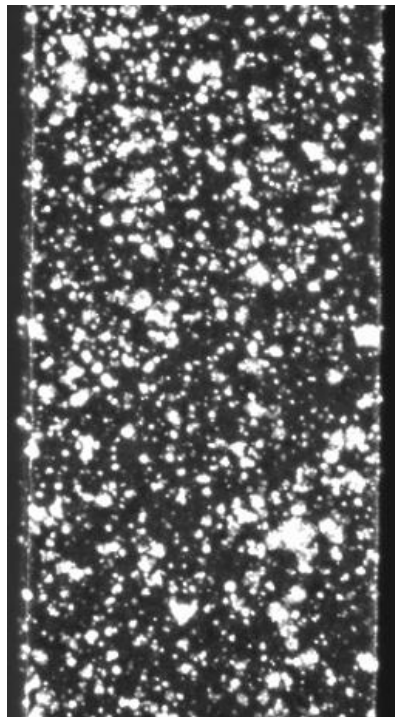


圖 3- 9 試片噴漆後表面。

第四章 超彈性疲勞測試結果



4-1 各試片 EBSD 晶體方位分析

本研究所使用的試片皆是單晶材料，而 Cu-Al-Mn 基形狀記憶合金根據前人的研究[34]，不同的晶體方位會影響其可拉伸的應變量大小，因此在拉伸前先對各個試片的晶體方位進行分析，再計算其理論應變量，可大概了解各個試片理論上可達到的應變量最大值。

晶體方位是將 EBSD 分析得到的歐拉角取平均後，再帶入下三式中，並化簡成簡單整數比：

$$h = \sin \varphi_2 \sin \phi \quad \text{式(4-1)}$$

$$k = \cos \varphi_2 \sin \phi \quad \text{式(4-2)}$$

$$l = \cos \phi \quad \text{式(4-3)}$$

後續實驗所使用的三塊試片晶體方位為 $[025]$ 、 $[114]$ 、 $[605]$ ，對應的理論超彈性應變量分別為 10.2%、9.6%、8.08%。

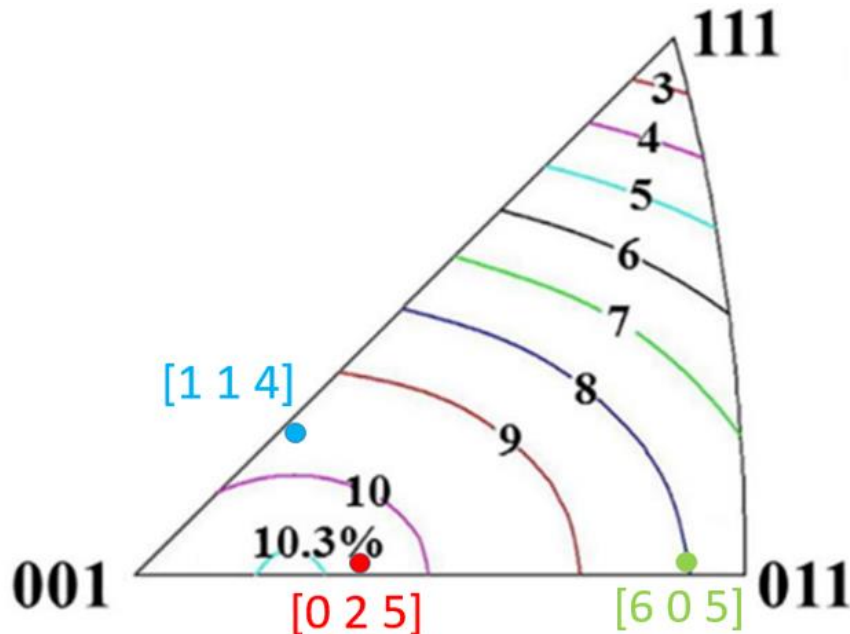


圖 4-1 三塊試片之晶體方位

4-2 材料相變溫度

圖 4-2 為單晶 $\text{Cu}_{71}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{12}$ 經 200°C 時效 10 分鐘後之 DSC 曲線，曲線上半部為降溫曲線，下半部為升溫曲線，上半部曲線中可以看到材料的麻田散體相變態開始溫度 M_s 為 -121.3°C 、相變態結束溫度 M_f 為 -153.5°C ，以及逆變態開始溫度 A_s 為 -124.1°C 、逆變態結束溫度 A_f 為 -104.3°C ，因此可以確定材料在常溫下是處於母相的狀態。

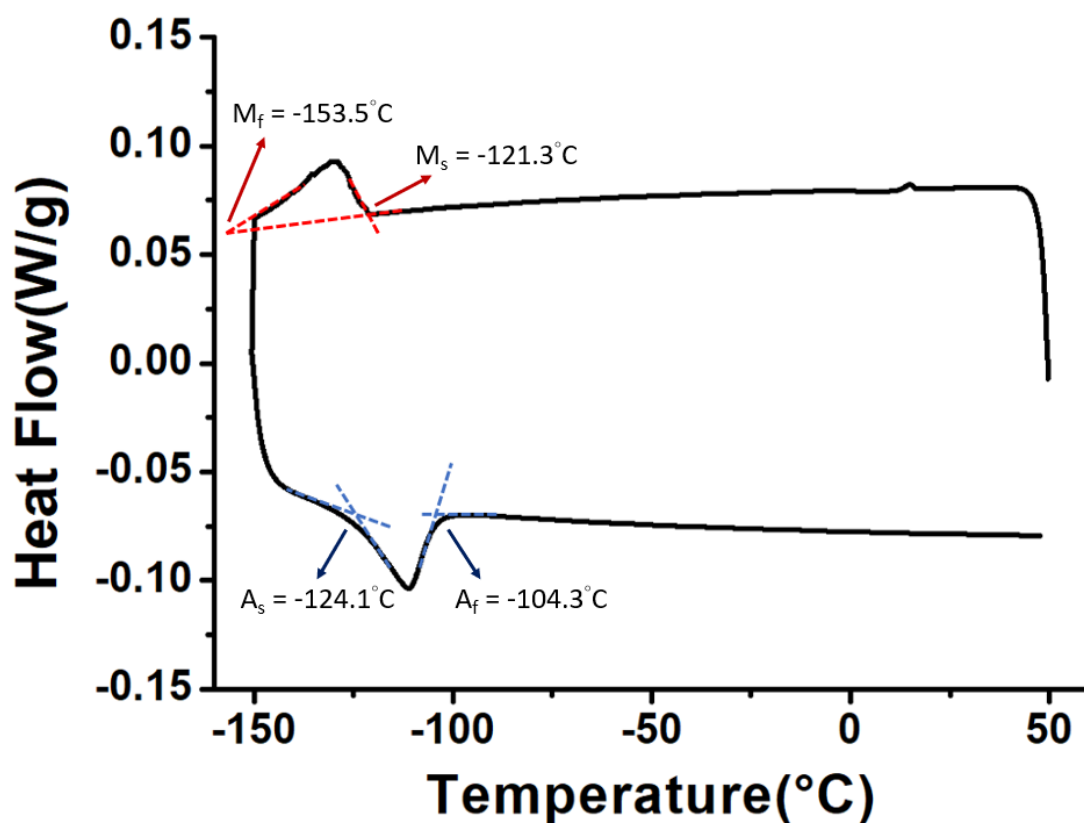


圖 4-2 $\text{Cu}_{71}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{12}$ 之 DSC 曲線圖。



4-3 單晶 CuAlMn 常溫超彈性疲勞

4-3-1 [025]方位試片

圖 4-3 為[025]方位試片第 1 次進行超彈性拉伸時的加載與卸載過程，在加載過程中，從圖 4-3 會看到試片約在平均應變為 1~1.5%的時候，出現兩個呈現帶狀分布且相互交錯的區域，該區域相較於試片其他位置有著較顯著增加的應變量，因此為應力誘發麻田散體出現的位置。之後隨著應力增加，該區域的上下邊界會向試片的上下兩端移動，代表著應力誘發麻田散體隨著應力的增加而擴張。然後在卸載過程中，試片表面應變場的變化則與加載過程相反，可以看到應力誘發麻田散體收縮回一開始出現的位置，並且隨著應力進一步的減小而消失，且在圖 4-3 的卸載過程中，在平均應變約 1~2.5%間可以看到試片下方由兩個應變帶交錯的區域相較於加載過程時，明顯有一個應變帶的應變回復較慢，推測該應變帶可能會是先出現殘留應變的位置。

圖 4-4 為[025]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖，從該圖會看到隨著拉伸次數的增加，曲線中的平台區會由原先水平的樣子逐漸傾斜，且殘留應變也會逐漸增加。若將每條曲線的相變應力(定義如圖 4-5 所示，由曲線之彈性區與超彈性應變平台區線段交點得出)與累積殘留應變繪製成曲線，如圖 4-5 所示，可以看到相變應力在約 200 次拉伸次數前下降的趨勢比起第 200 次拉伸後快，而殘留應變則是在第 100~300 次拉伸次數間累積的速度最快。

圖 4-7 為[025]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。圖中可以看到在第 100 次拉伸次數前，先出現應力誘發麻田散體的位置幾乎不變(黑色線段標示區域，標示在第 100 次拉伸時)，而在第 100 次拉伸後位置發生變化(紅色線段標示區域，標示在第 200 次拉伸時)，且第 100 次拉伸前出現應力誘發麻田散體的位置可拉伸的

應變量會變小，從圖中第 100 次與第 200 次拉伸時黑色線段標示區域可得知，並隨著拉伸次數增加，該區域可拉伸應變量會進一步減小。

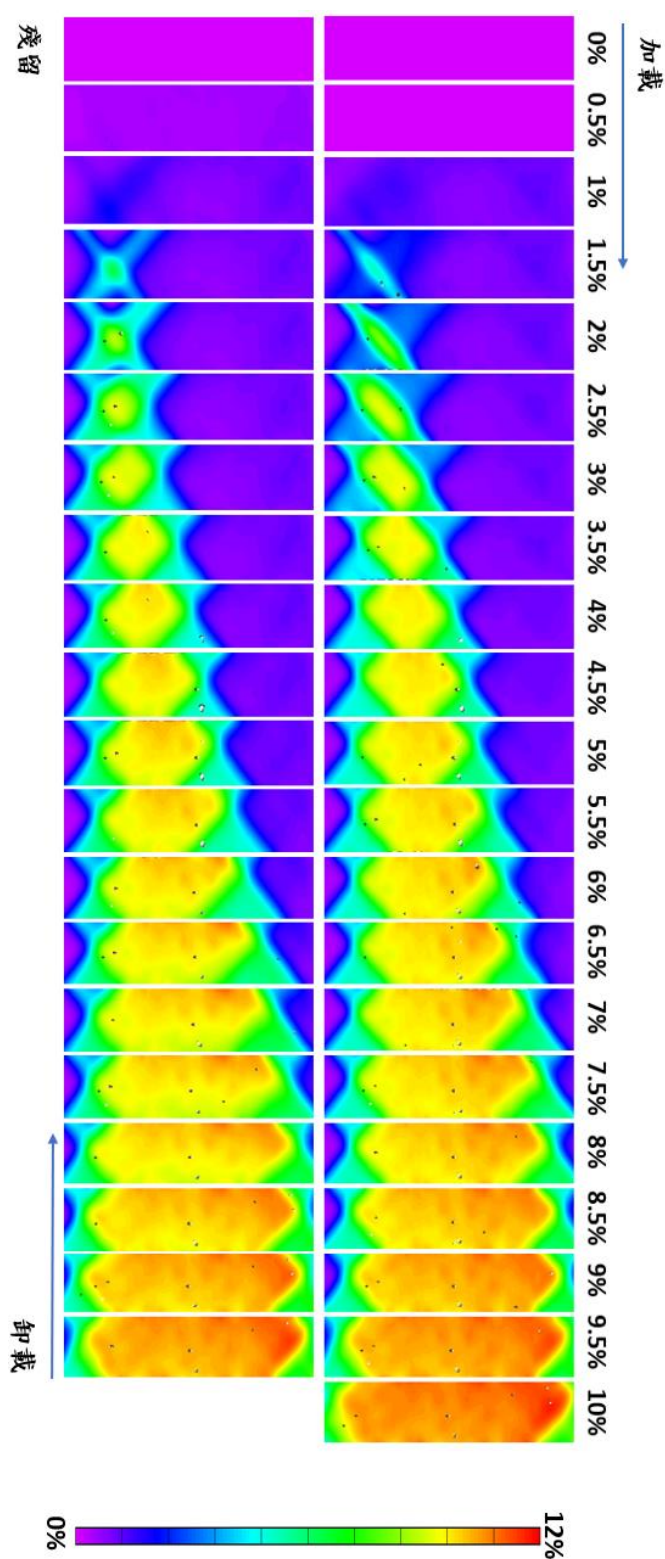


圖 4-3 [025]試片第一次超彈性拉伸時，加載與卸載過程之應變分布圖。
最大應變量為 10%。

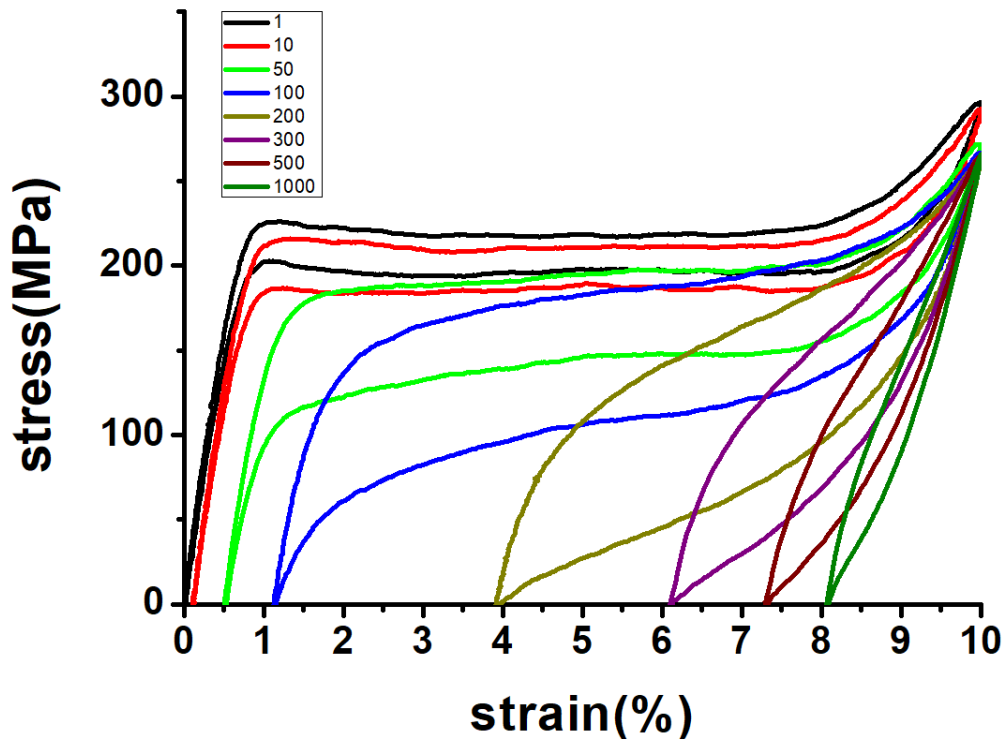


圖 4-4 [0 2 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。

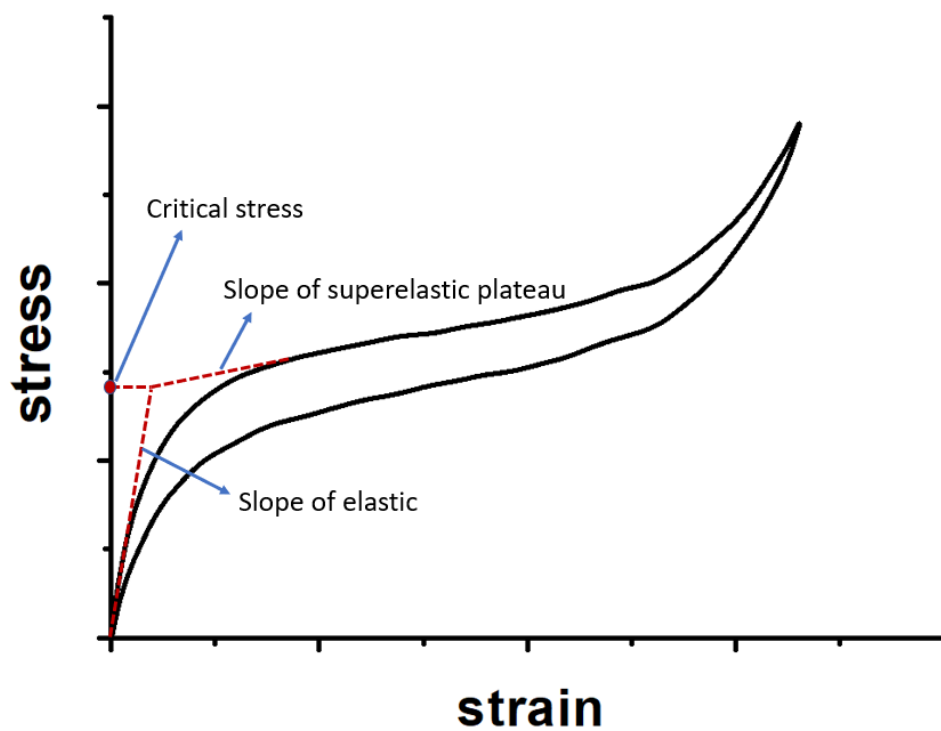


圖 4-5 相變應力定義示意圖。

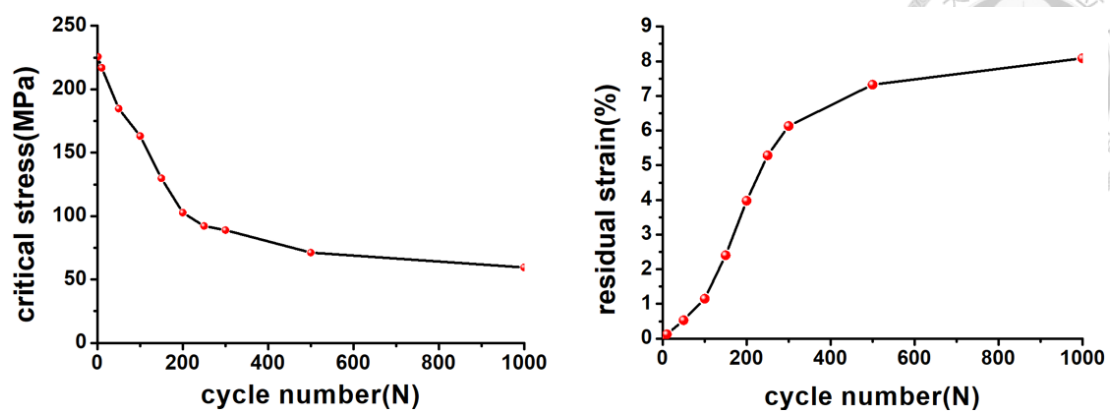
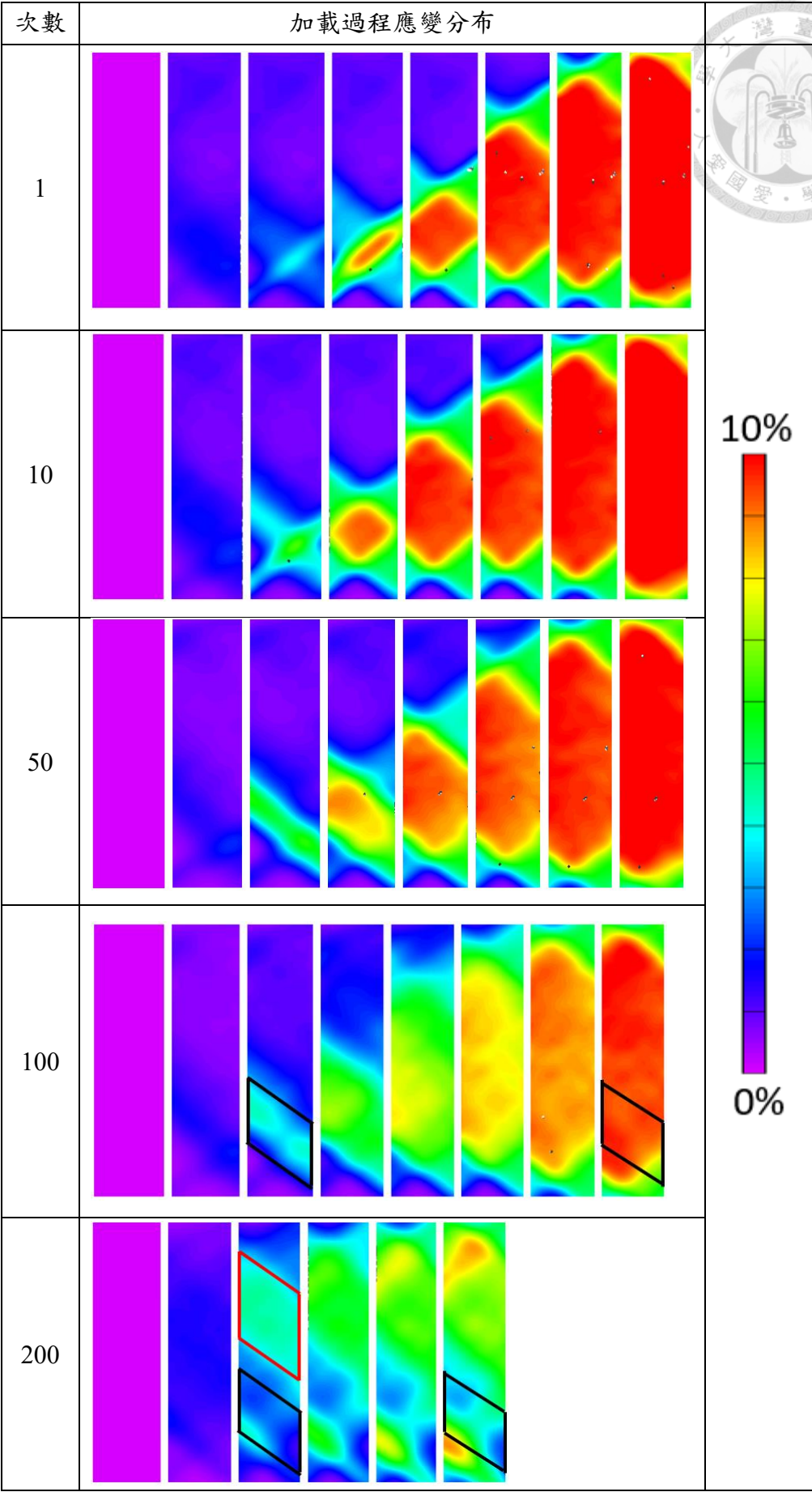


圖 4- 6 [0 2 5] 方位試片相變應力-拉伸次數曲線(左)與累積殘留應變-拉伸次數曲線(右)。



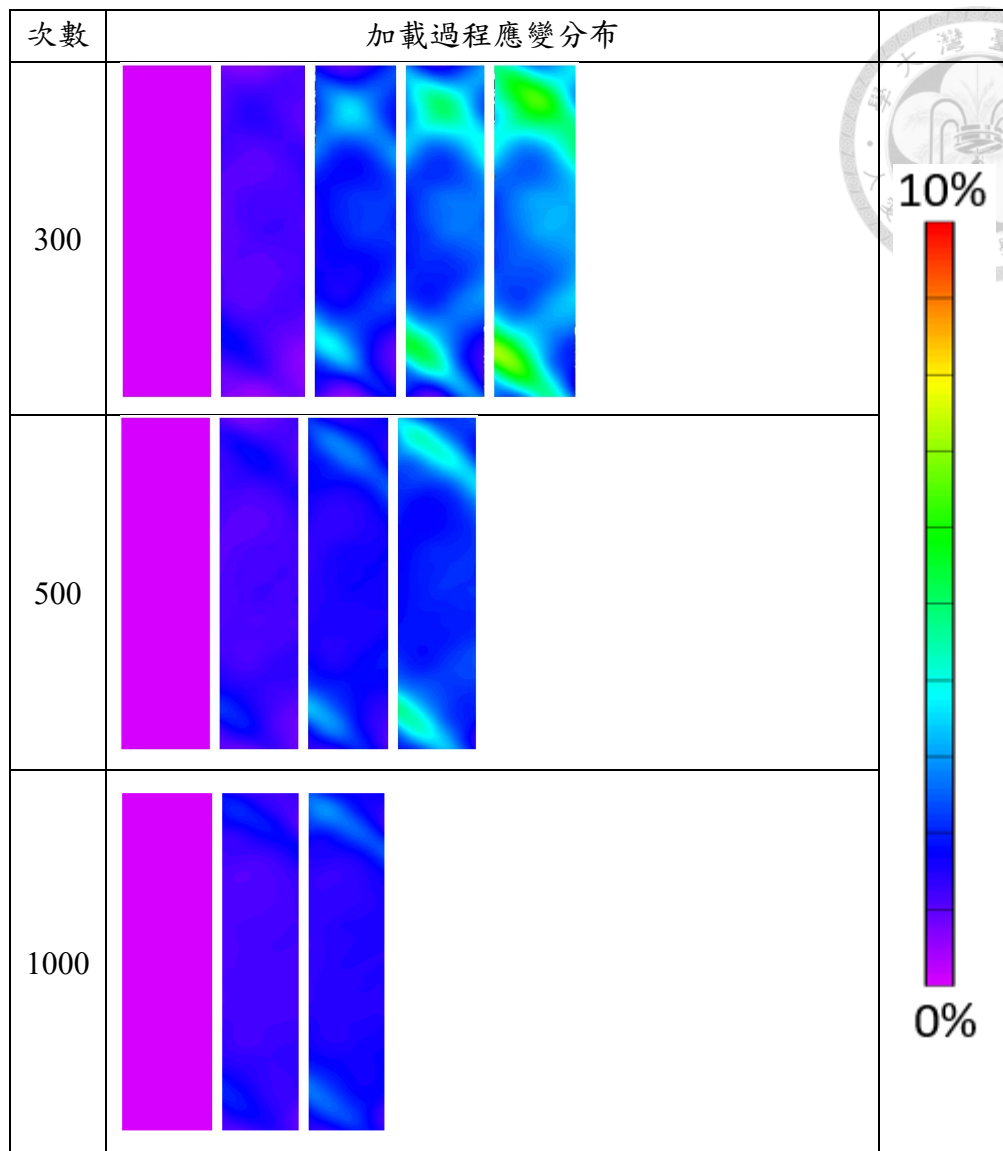


圖 4-7 [0 2 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。

最左邊的應變場分布圖為試片未加載前應變場分布，最右邊為當次加載至最大應變時應變場分布。第 100 次拉伸時的黑色線段標示區域為 100 次拉伸前應力誘發麻田散體出現位置。第 200 次拉伸時的黑色線段標示區域為 100 次拉伸前應力誘發麻田散體出現位置，紅色線段標示區域為第 200 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置。

4-3-2 [114]方位試片

圖 4-8 為[114]方位試片第 1 次進行超彈性拉伸時的加載與卸載過程。在加載過程中，從圖 4-8 的平均應變約 1~2%間會看到試片出現 1 個明顯的麻田散體相變的應變帶，若看卸載過程則會發現有 2 個應變帶，因此在加載過程時，應該也是出現 2 個應變帶，只是 1 個較早出現，而另一個出現的位置又與其相近，導致在加載過程中難以觀察到有第 2 個應變帶出現。

圖 4-9 為[114]方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。從該圖會看到隨著拉伸次數的增加，曲線中的平台區會由原先水平的樣子逐漸傾斜，且殘留應變也會逐漸增加。若將每條曲線的相變應力與累積殘留應變繪製成曲線，如圖 4-10 所示，可以看到相變應力在約 50 次拉伸次數前下降的趨勢比起第 50 次拉伸後快，而殘留應變則是在第 50~100 次拉伸次數間累積的速度最快。

圖 4-11 為[114]方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。圖中可以看到在第 1~50 次拉伸次數之間，會出現兩方向的麻田散體相變的應變帶(黑色線段與黑色虛線標示區域，標示於第 1 次拉伸時)，並且隨著應力增加，會看到應變場中兩應變交錯的區域先出現大量應變(第 1 次拉伸中，黑色線段與虛線交錯區域，在圖上呈現紅色的區域)，而該區域在經歷 100 次拉伸後，於後續的拉伸過程中呈現出幾乎無應變的狀態(紅色線段標示區域，標示於第 100 次拉伸時)。

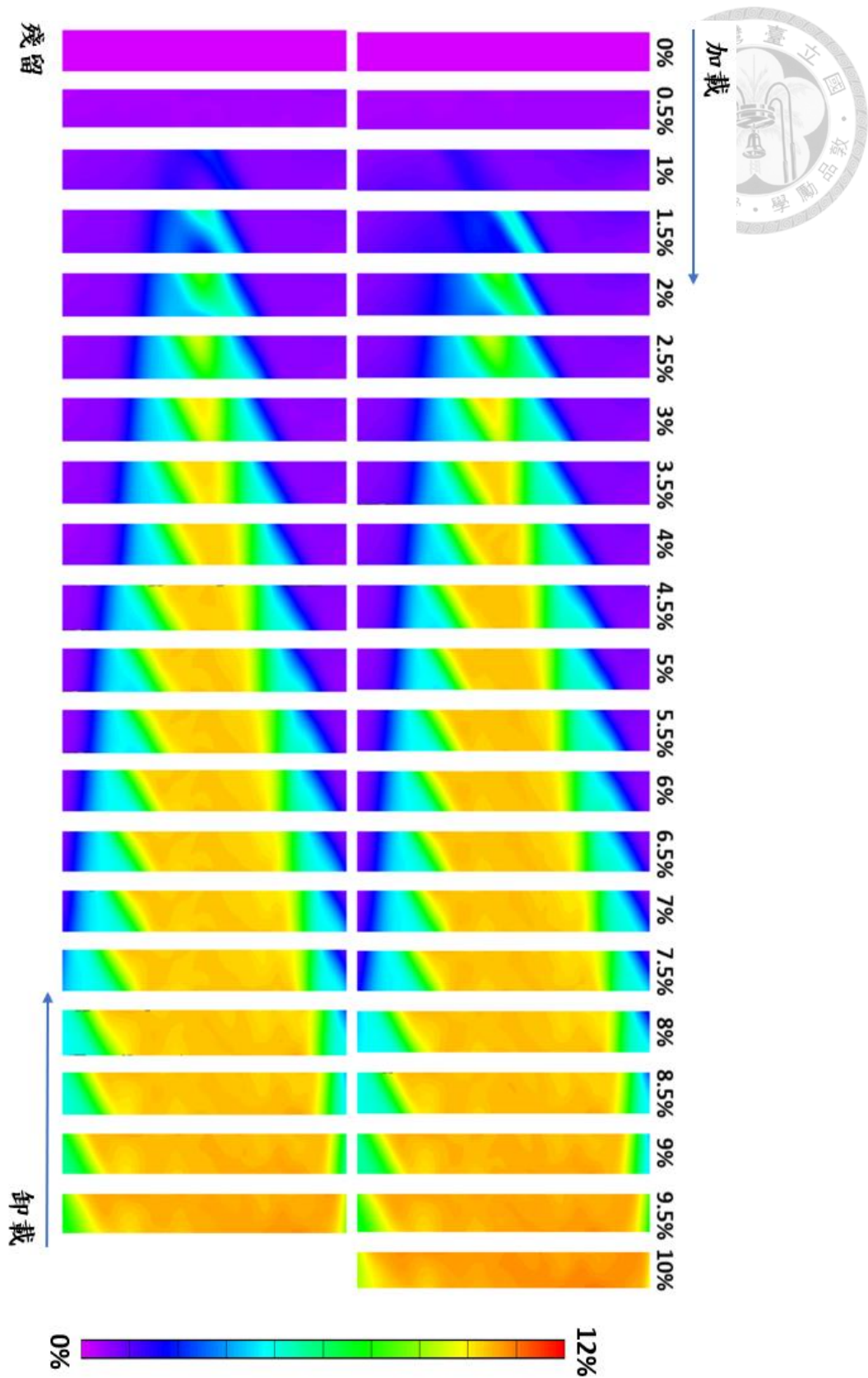


圖 4-8 [114] 試片第一次超彈性拉伸時，加載與卸載過程之應變分布圖。
最大應變量為 10%。

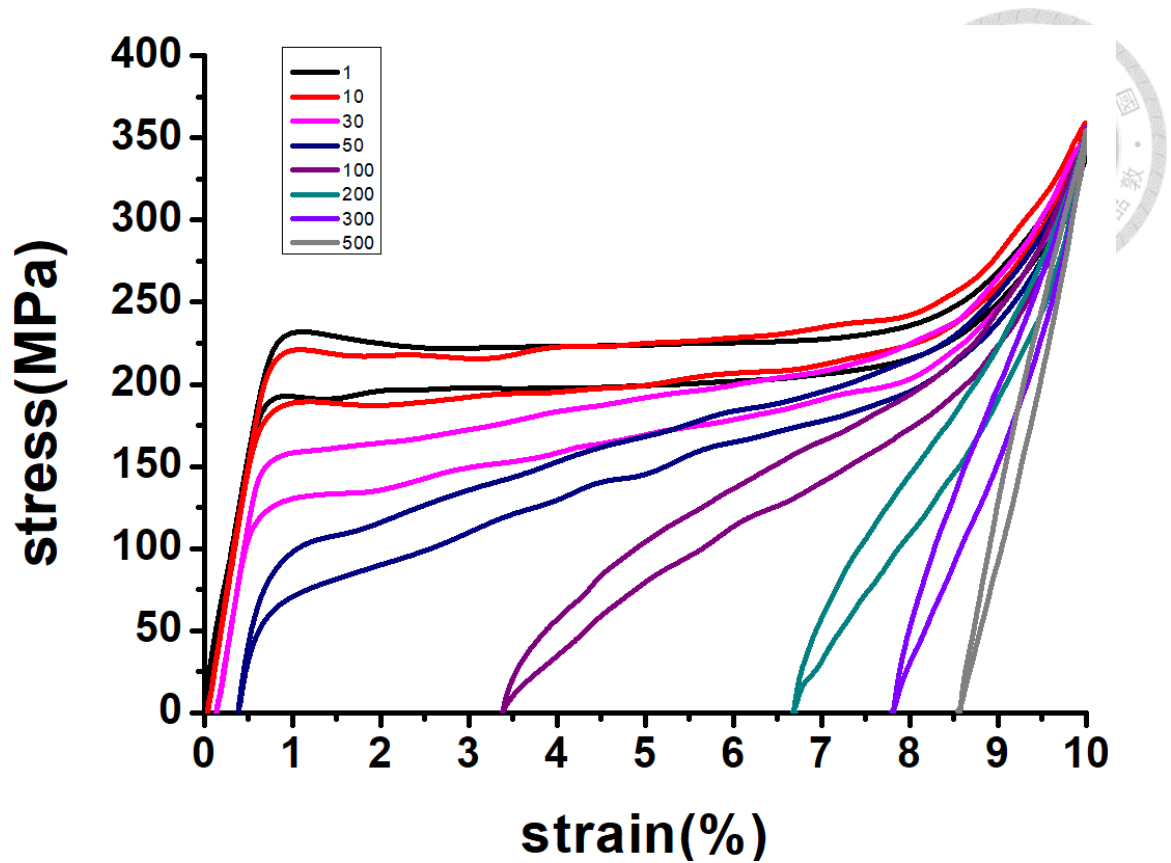


圖 4- 9 [1 1 4] 方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。

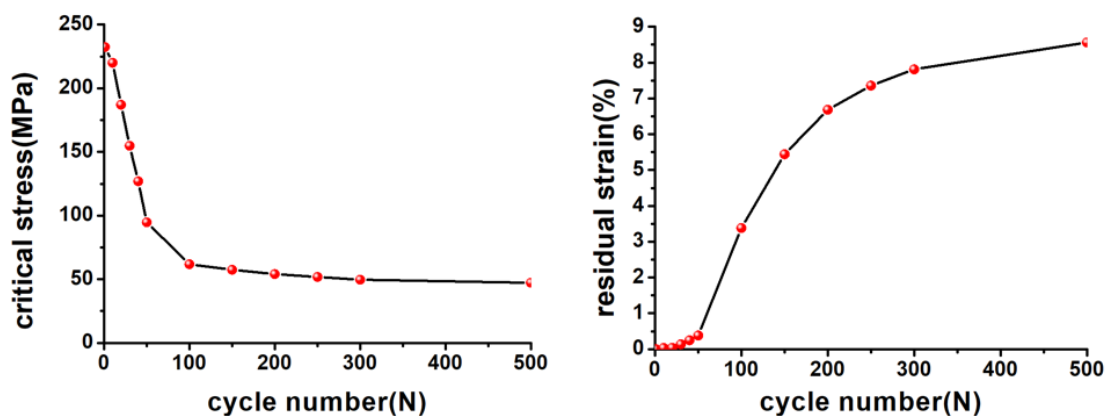
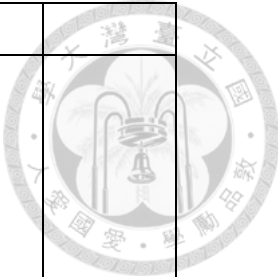
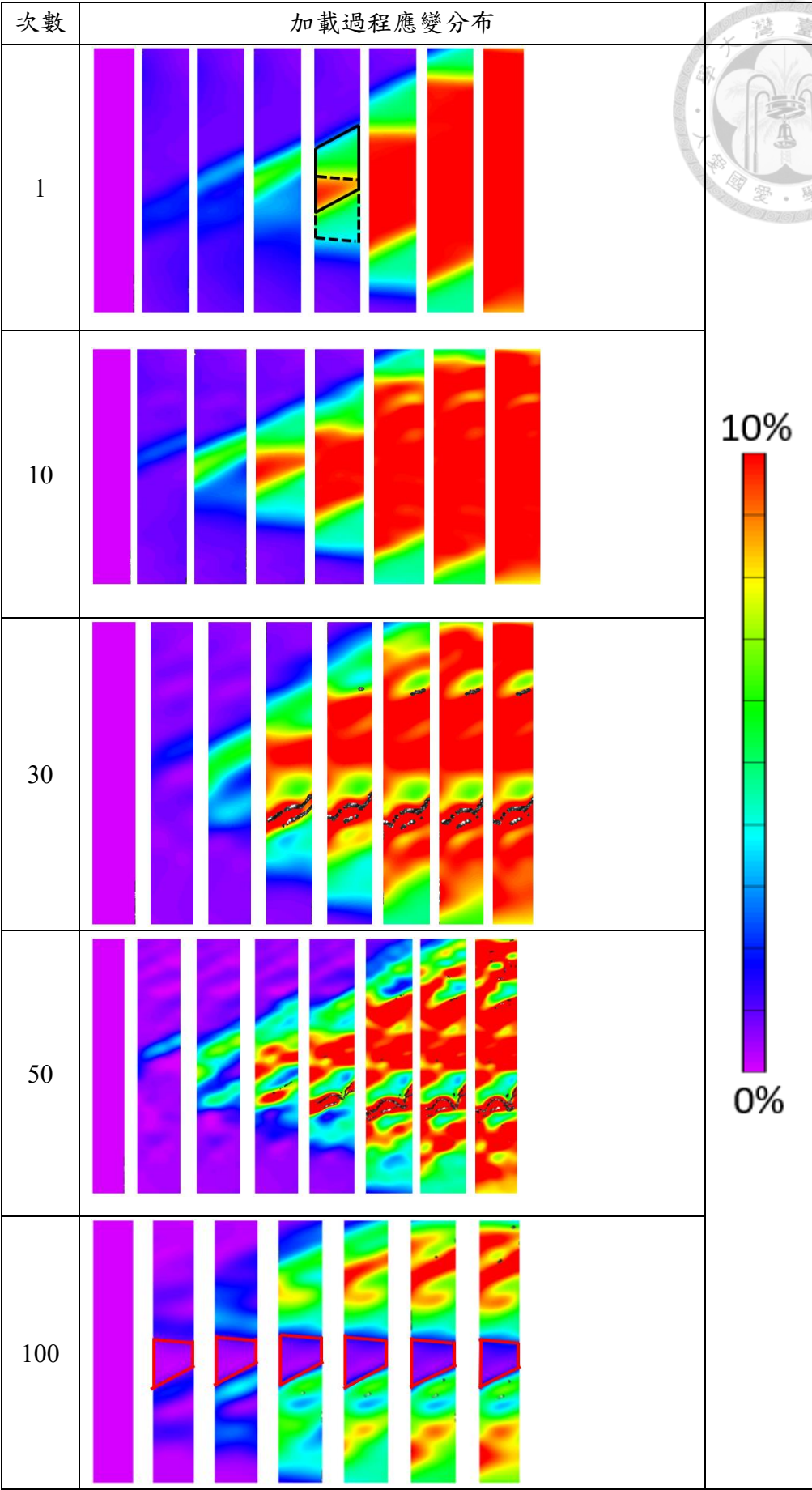


圖 4- 10 [1 1 4] 方位試片相變應力-拉伸次數曲線(左)與累積殘留應變-拉伸次數曲線(右)。



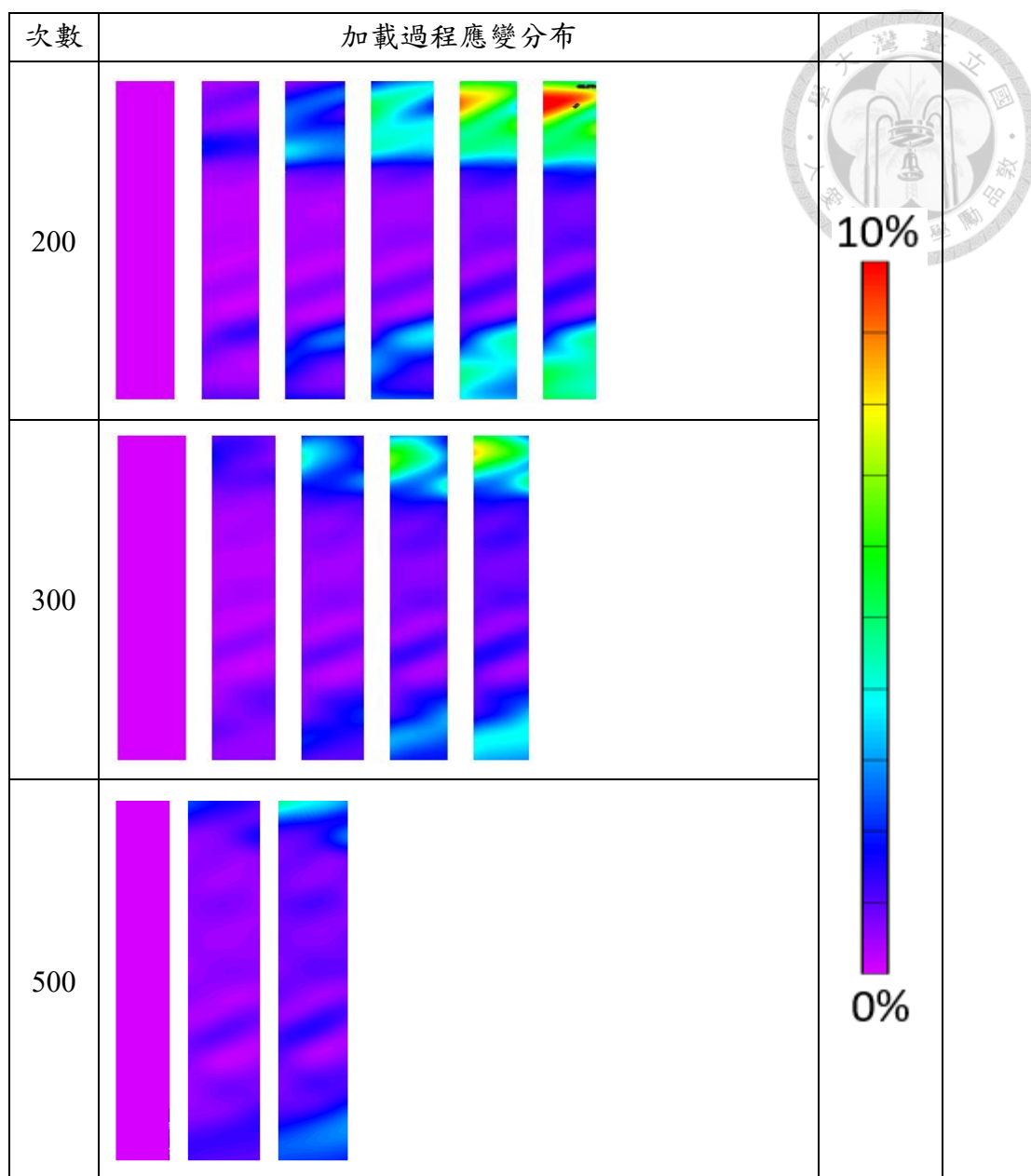


圖 4- 11 [1 1 4] 方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。

最左邊的應變場分布圖為試片未加載前應變場分布，最右邊為當次加載至最大應變時應變場分布。第 1 次拉伸時的黑色線段與虛線標示區域為 1~50 次拉伸間 2 個方向的麻田散體出現位置。第 100 次拉伸時的紅色線段標示區域為 1~50 次拉伸間 2 個方向麻田散體擴張時先發生交錯的區域。

4-3-3 [605]方位試片

圖 4-12 為[605]方位試片第 1 次進行超彈性拉伸時的加載與卸載過程。在加載過程中，從圖 4-12 會看到試片約在平均應變為 0.25~1%的時候，部分區域出現較大的應變量，且呈現帶狀分布，此處為應力誘發麻田散體出現的位置。之後隨著應力增加，該區域的上下邊界會向試片的上下兩端移動，代表著應力誘發麻田散體隨著應力的增加而擴張。然後在卸載過程中，試片表面應變場的變化則會與加載過程相反，可以看到應力誘發麻田散體收縮回一開始出現的位置，並且隨著應力進一步的減小而消失。圖 4-12 的卸載過程中，在平均應變約 1~4.5%間可以看到試片的上方有部分區域相較於加載過程，明顯有應變回復較慢的現象，推測該區域可能會是先出現殘留應變的位置。

圖 4-13 為[605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。從該圖會看到隨著拉伸次數的增加，曲線中的平台區會由原先水平的樣子逐漸傾斜，且殘留應變也會逐漸增加。若將每條曲線的相變應力與累積殘留應變繪製成曲線，如圖 4-14 所示，可以看到相變應力在約 200 次拉伸次數前下降的趨勢比起第 200 次拉伸後快，而殘留應變則是在第 50~200 次拉伸次數間累積的速度最快。

圖 4-15 為[605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。圖中可以看到在第 100 次拉伸次數前，先出現應力誘發麻田散體的位置幾乎不變，而在第 100 次拉伸後位置開始發生變化。從圖 4-15 的第 100 次拉伸時加載過程中，可以看到雖然應力誘發麻田散體出現位置似乎還沒出現變化(黑色線段標示區域)，但是在加載至最大應變時該位置的應變量有明顯的減少(黑色線段標示區域)，代表該位置可拉伸應變量變少，而在第 200 次拉伸時則可以看到應力誘發麻田散體出現位置從原本試片下方(黑色線段標示區域)轉到試片上方的位置(紅色線段標示區域)。

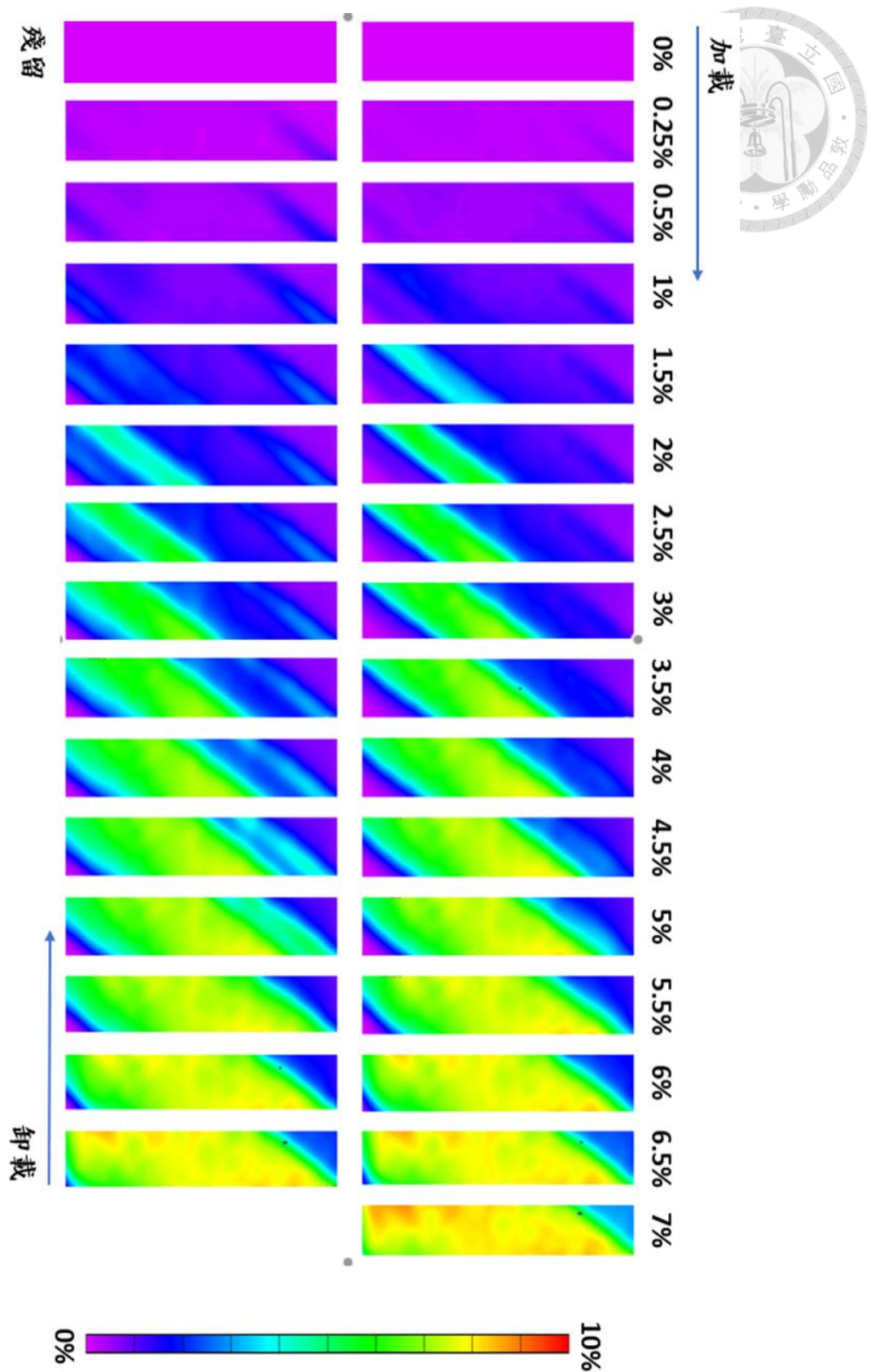


圖 4-12 [605]試片第一次超彈性拉伸時，加載與卸載過程之應變分布圖。
最大應變量為 7%。

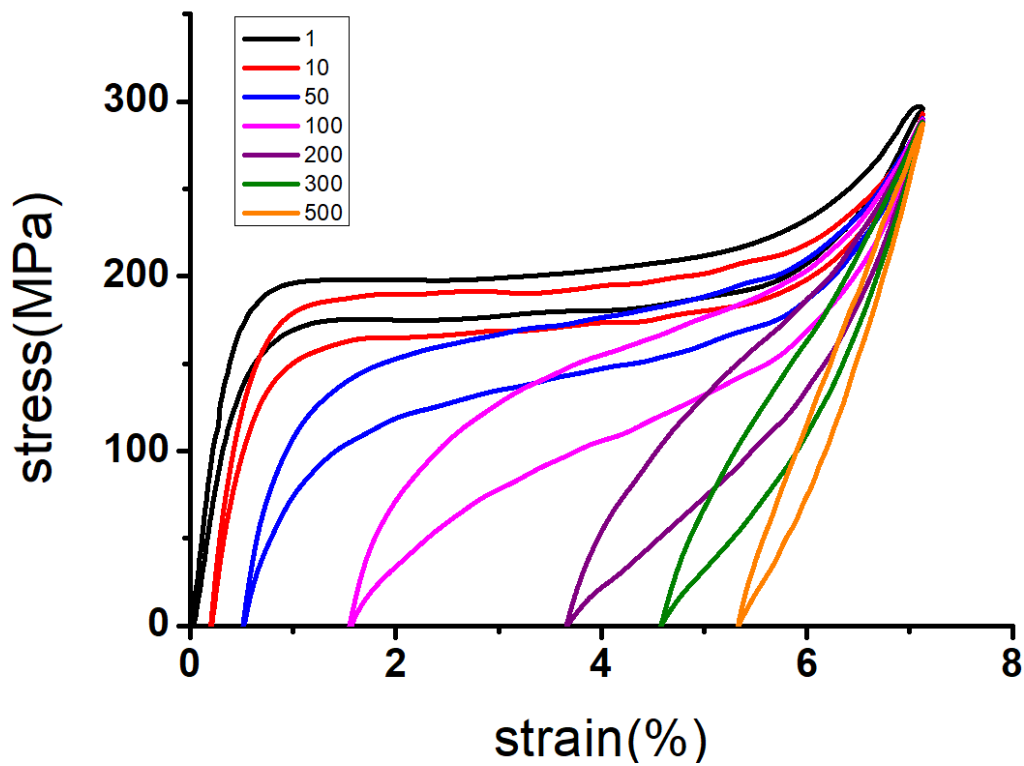


圖 4- 13 [6 0 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下之應力-應變曲線圖。

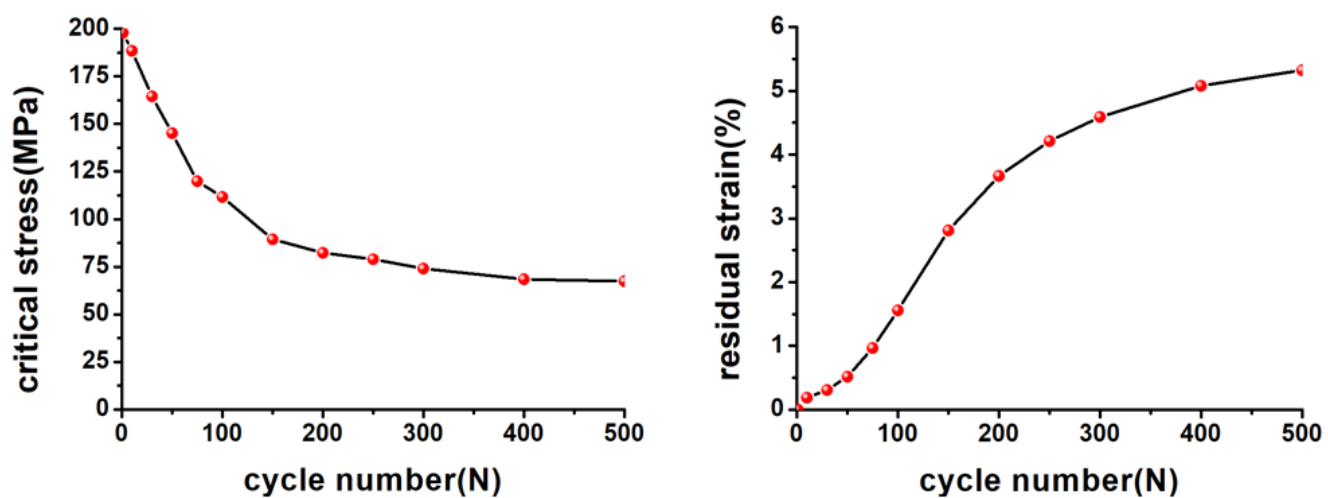
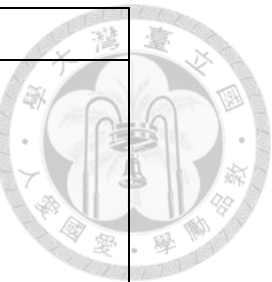
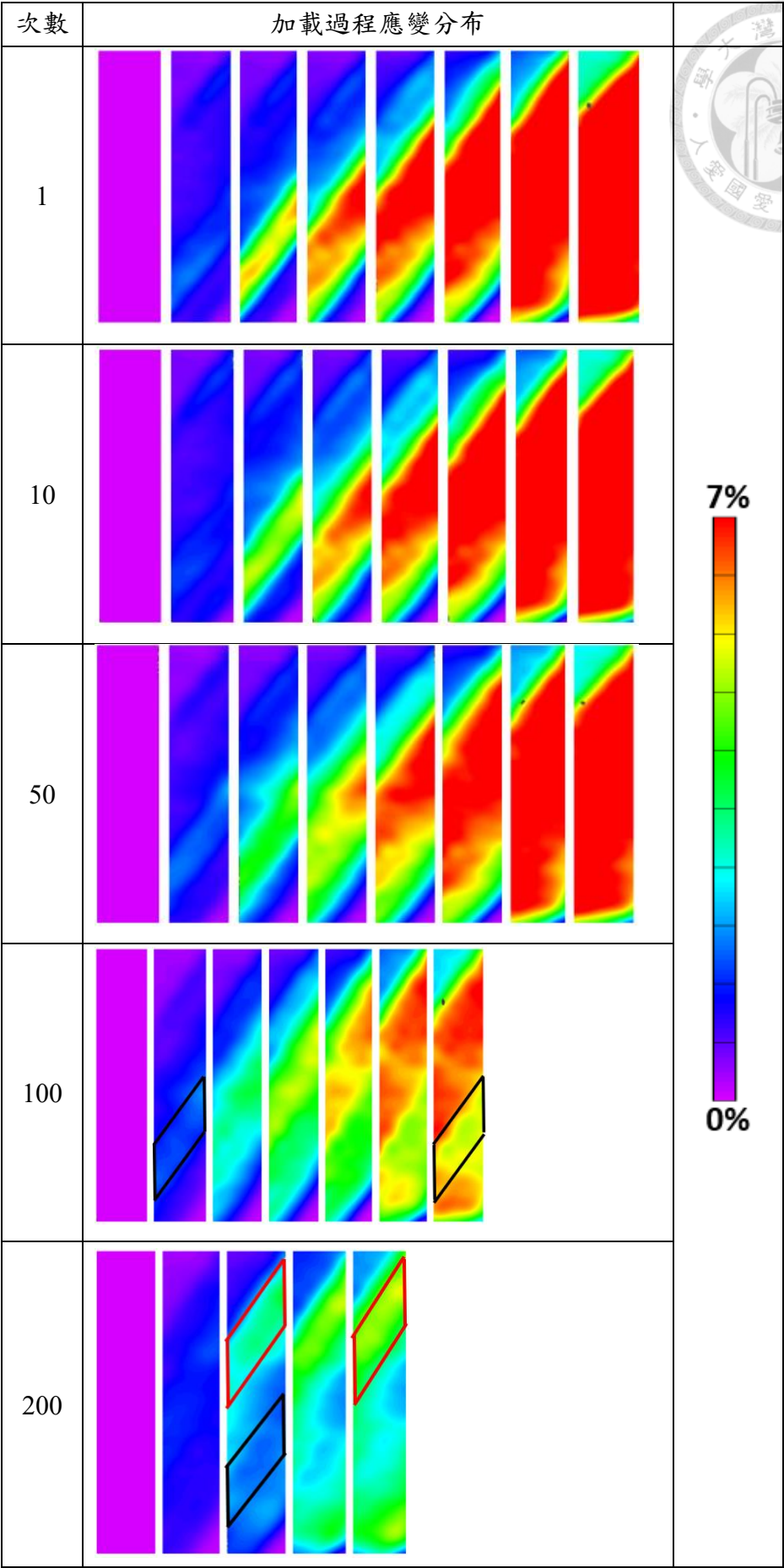


圖 4- 14 [6 0 5] 方位試片相變應力-拉伸次數曲線(左)與累積殘留應變-拉伸次數曲線(右)。



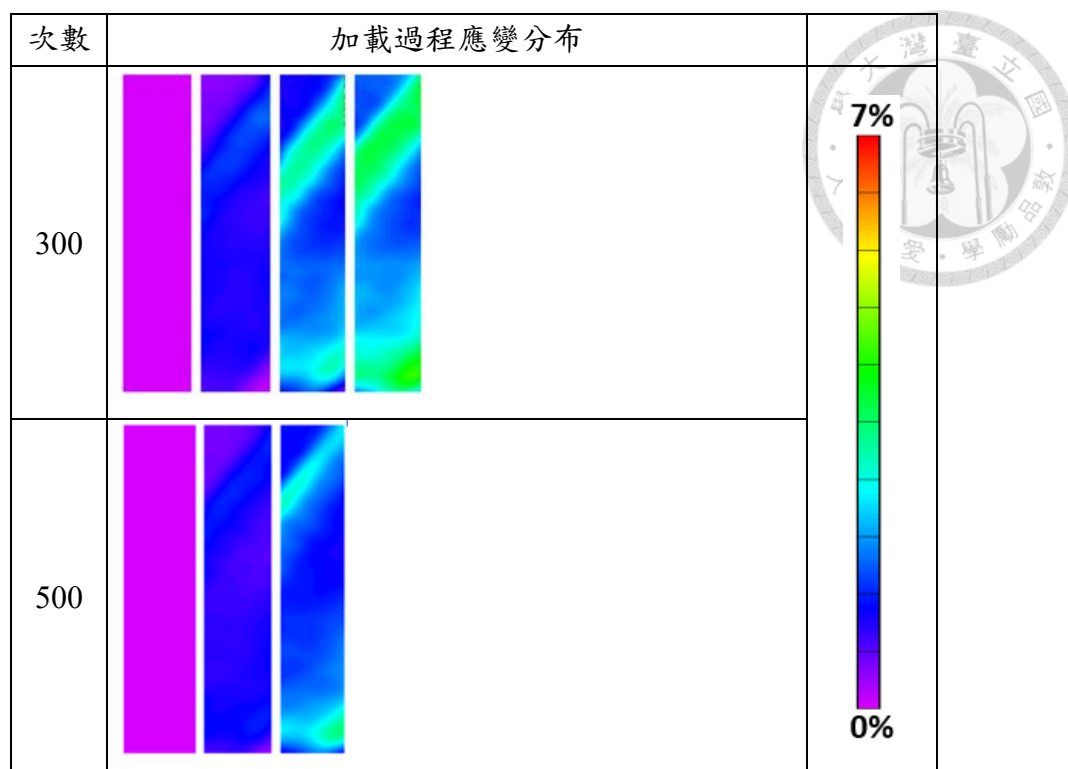


圖 4- 15 [6 0 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中的表面應變場分布圖。

最左邊的應變場分布圖為試片未加載前應變場分布，最右邊則是當次加載至最大應變時應變場分布。第 100 次拉伸中的黑色線段標示區域為第 100 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置。第 200 次拉伸中的紅色線段標示區域為第 200 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置，而黑色線段標示區域則是在第 200 次拉伸前應力誘發麻田散體出現位置。



4-4 殘留應變對相變應力之影響

從圖 4-6、4-10、4-14 的相變應力-拉伸次數曲線圖中，可以看到 3 個不同方位的拉伸試片在相變應力的衰減，皆呈現出先快後慢的趨勢，且在累積殘留應變-拉伸次數曲線圖中，殘留應變的累積也是呈現出先快後慢的趨勢。在文獻中也提過試片中累積的殘留應變，會在試片內部產生內應力，進而影響到相變應力值的大小[31]，因此透過數位影像關係法對經過拉伸後的試片進行分析，可以更加清楚的觀察內部殘留應變的分布、演化，以及對相變應力衰減是由於試片內殘留應變的累積造成的說法進行驗證。

4-4-1 殘留應變分布

圖 4-16 為[0 2 5]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸前已累積的殘留應變分布圖，圖 4-17 為[1 1 4]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸前已累積的殘留應變分布圖，圖 4-18 為[6 0 5]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸前已累積的殘留應變分布圖。從這三張圖中可以看到殘留應變的累積皆是從試片中的一處開始大量積累(圖 4-16、圖 4-17 與圖 4-18 中紅色線段標示區域)，之後再從此處不斷向試片兩端的方向累積殘留應變。與圖 4-3([0 2 5]方位試片)、圖 4-8([1 1 4]方位試片)、圖 4-12([6 0 5]方位試片)中第一次拉伸的加載過程應變分布圖做對照，可以發現殘留應變分布位置成長的過程與試片加載過程中麻田散體相變的應變帶擴張過程十分相近，皆是從應力誘發麻田散體先出現的位置開始先大量累積殘留應變(圖 4-16、圖 4-17 與圖 4-18 中紅色線段標示區域)。之後殘留應變開始大量累積的位置先後順序會如圖 4-16、圖 4-17 與圖 4-18 中箭頭標示的方向，由於殘留應變開始大量累積的位置的先後順序，與麻田散體相變的應變帶擴張經過的位置的先後順序相近，因此殘留應變分布圖中的應變可能幾乎都是殘留麻田散體所提供的應變量。

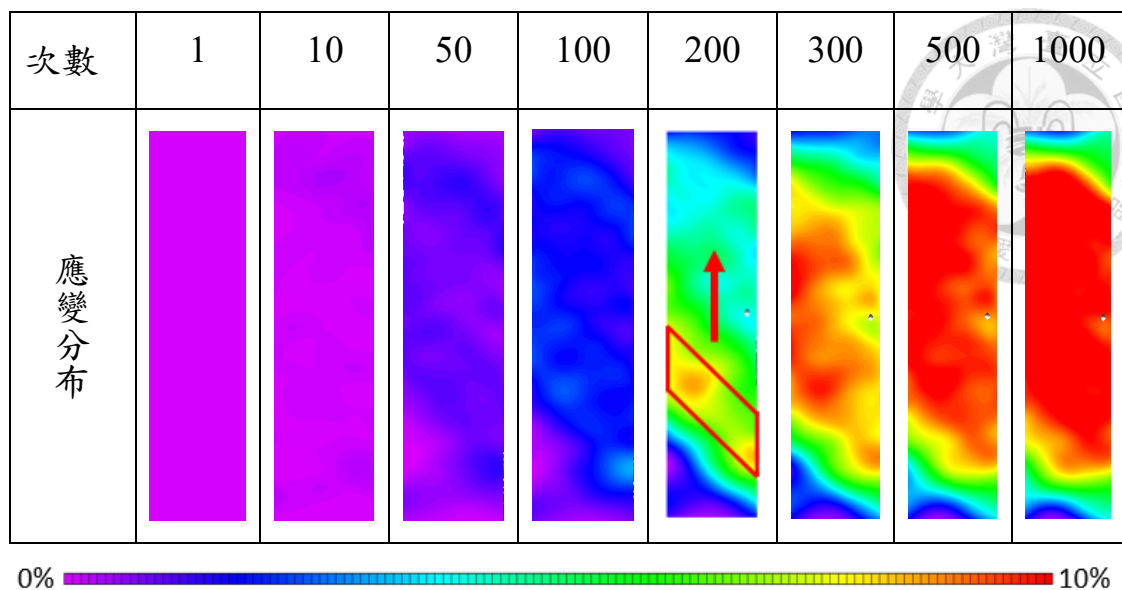


圖 4- 16 $[025]$ 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數前已累積殘留應變分布圖。

紅色線段標示區域為試片在第 200 次拉伸前先出現應力誘發麻田散體的位置，箭頭標示方向為殘留應變開始大量累積發生的順序。

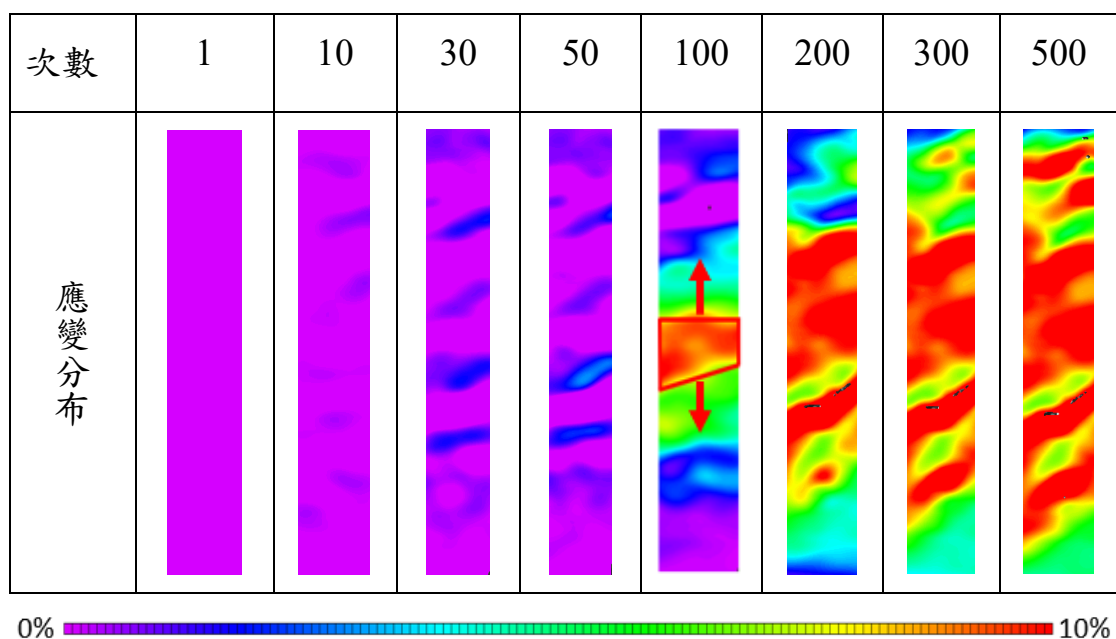
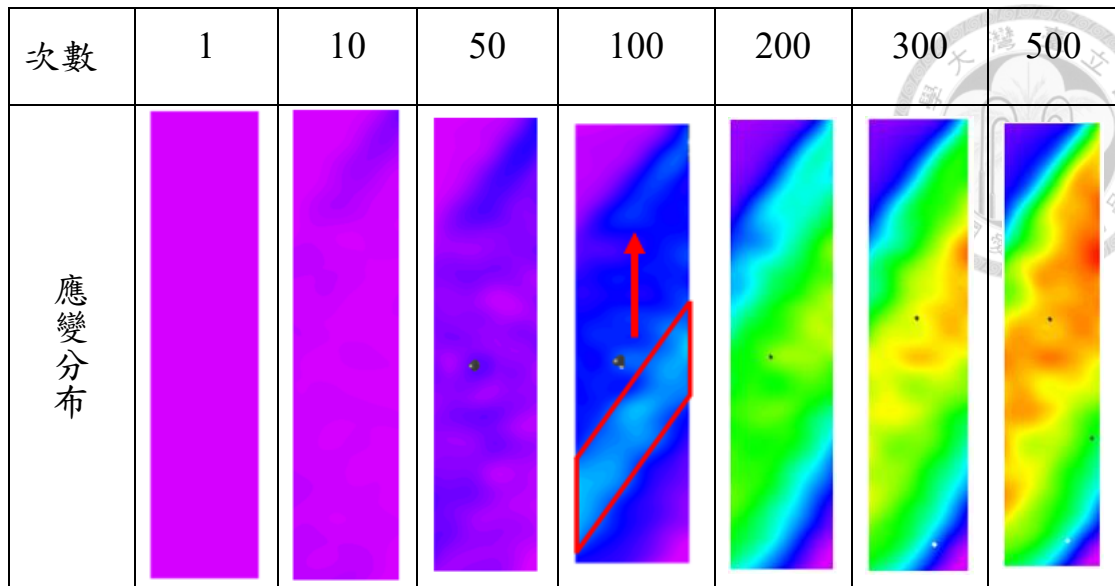


圖 4- 17 $[114]$ 方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數前已累積殘留應變分布圖。

紅色線段標示區域為試片在第 100 次拉伸前先出現應力誘發麻田散體的位置，箭頭標示方向為殘留應變開始大量累積發生的順序。



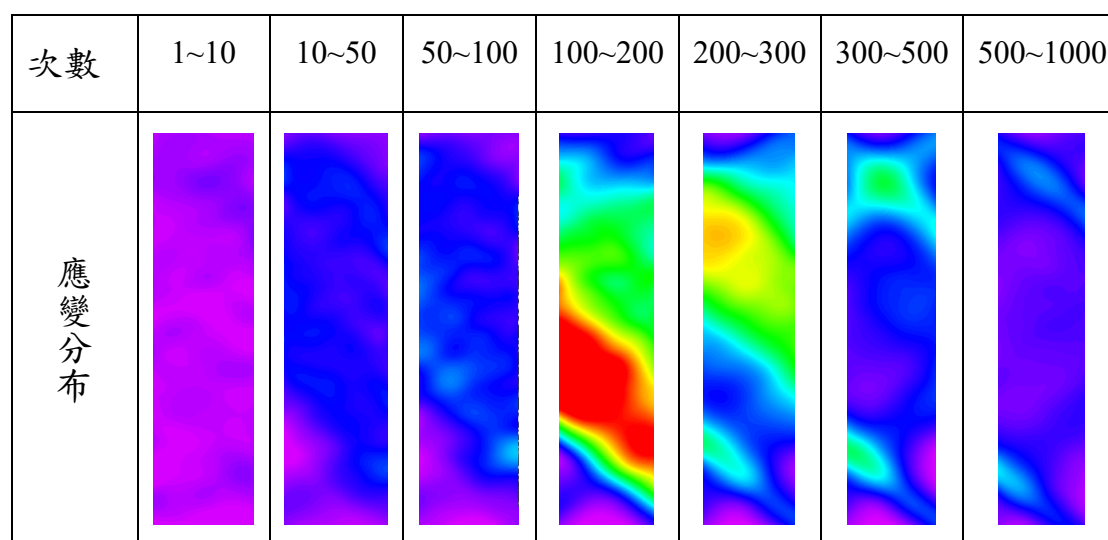
0% 7%

圖 4-18 [605] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數前已累積殘留應變分布圖。

紅色線段標示區域為試片在第 100 次拉伸前先出現應力誘發麻田散體的位置，箭頭標示方向為殘留應變開始大量累積發生的順序。

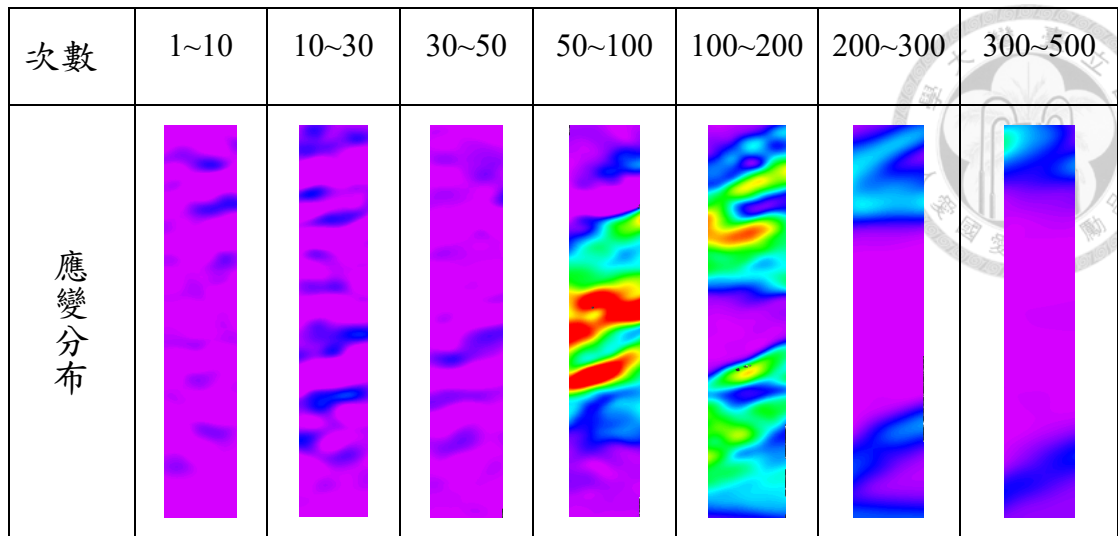
圖 4-19 為[025]方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、300~500、500~1000 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖，圖 4-20 為[114]方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖，圖 4-21 為[605]方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。從這三張圖中，可以看到殘留應變主要累積的位置會在某次拉伸次數後發生變化，[025]方位試片在第 200 次拉伸後、[114]方位試片在第 100 次後、[605]方位試片在第 200 次後。在主要累積殘留應變的位置開始出現變化前，可以看到每個試片在原先主要累積殘留應變的位置上已累積非常大量的應變量，而這應變量的來源幾乎是由殘留麻田散體所提供的，因此主要殘留應變位置會開始出現變化，應該是跟該位置是否已累積足夠大量的殘留麻田散體有關。另外，在圖 4-20 中可以看到[114]方位試片殘留應變累積的方式與其他試片不同，[114]方位試片在 50

次拉伸前可以明顯看到是在多個小區域內先累積較多的殘留應變(紅色區域為10%)，而其他試片則是均勻分布少量殘留應變在整個試片內，因此雖然每個試片前期的殘留應變累積量在曲線上看起來很少(圖 4-6、圖 4-10、4-14)，但是[114]方位試片在局部的殘留應變量相較其他試片會比較大。



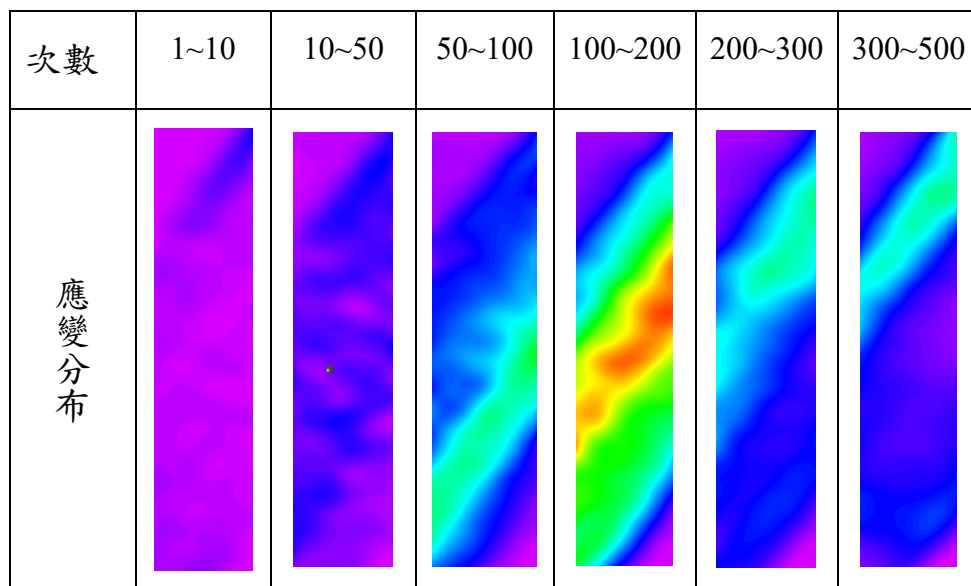
0%  5%

圖 4- 19 [0 2 5] 方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、300~500、500~1000 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。



0%  10%

圖 4- 20 [1 1 4] 方位試片在第 1~10、10~30、30~50、50~100、100~200、200~300、300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。

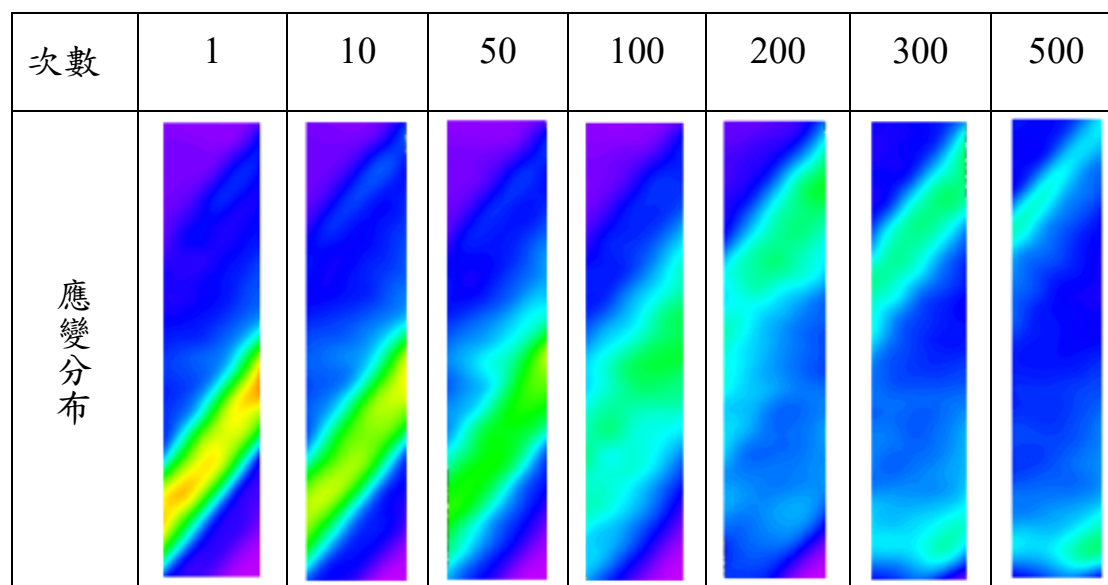


0%  4%

圖 4- 21 [6 0 5] 方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。

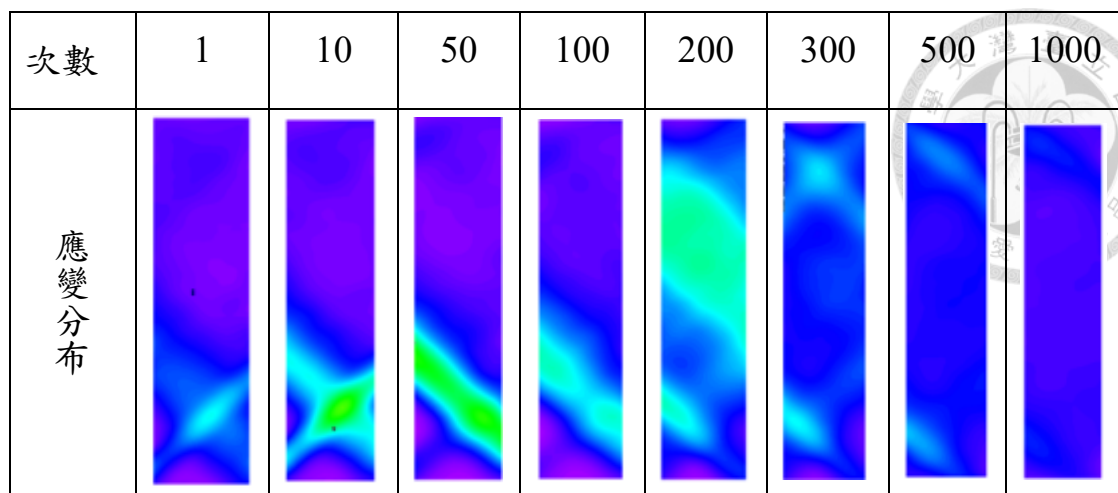
4-4-2 應力誘發麻田散體出現位置改變

圖 4-22 為 $[605]$ 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中因應力集中而先出現應力誘發麻田散體的位置。圖中可以看到在第 100 次拉伸前，應力誘發麻田散體出現的位置幾乎不變，而在第 100~200 次拉伸間會開始出現變化，應力誘發麻田散體出現的位置由原先試片下方位置向上方變動，在第 200~500 次拉伸時，應力誘發麻田散體出現的位置則幾乎維持在試片上方的位置，此現象在 $[025]$ 、 $[114]$ 方位試片上也可觀察到，如圖 4-23、圖 4-24 所示。



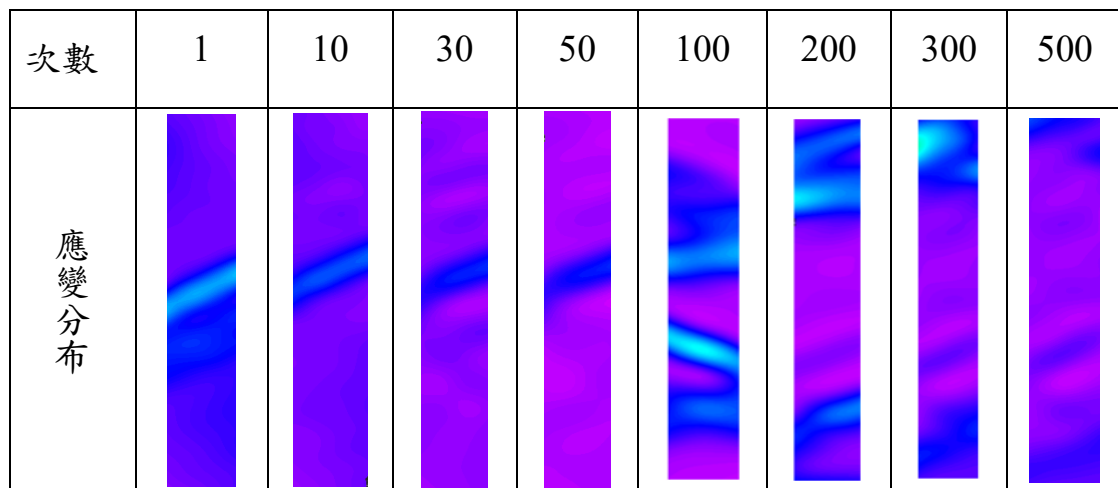
0%  7%

圖 4-22 $[605]$ 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中因應力集中而先出現應力誘發麻田散體的位置。



0%  10%

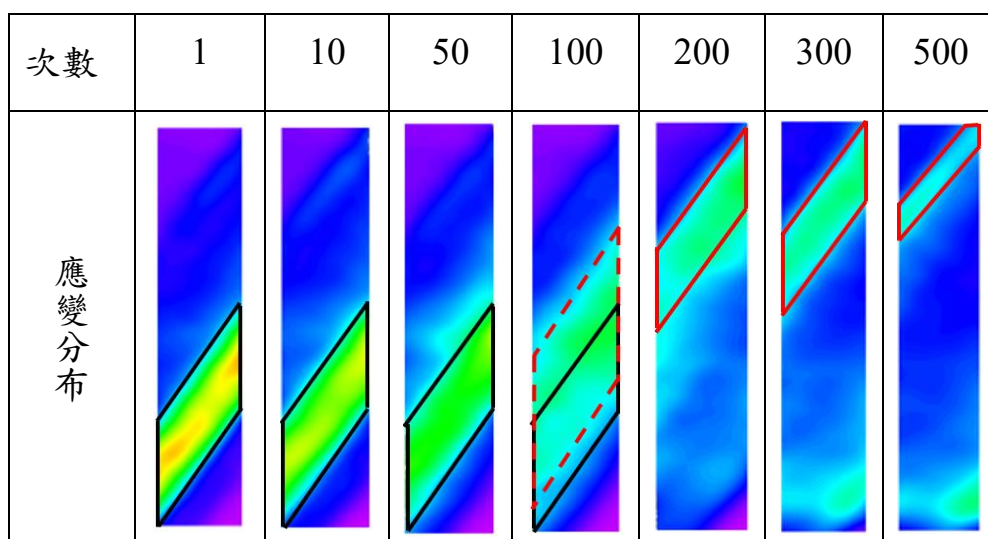
圖 4- 23 [0 2 5] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500、1000 次拉伸次數下，於加載過程中因應力集中而先出現應力誘發麻田散體的位置。



0%  10%

圖 4- 24 [1 1 4] 方位試片在第 1、10、30、50、100、200、300、500 次拉伸次數下，於加載過程中因應力集中而先出現應力誘發麻田散體的位置。

圖 4-18 為[605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次進行拉伸前試片表面的已累積殘留應變分布圖。從圖上可以看到在第 1~50 次拉伸前，試片內各處的殘留應變不多，且廣泛分布在試片各處。在第 100 次拉伸前，可以看到先出現應力誘發麻田散體的位置上已經積累了大量的殘留應變，若對照到圖 4-25 的第 100 次拉伸時最先出現應力誘發麻田散體的位置，會發現在這次拉伸時，該位置(圖 4-25 中第 100 次拉伸時紅色虛線標示區域)除了涵蓋到第 1~50 次拉伸時出現的位置(圖 4-25 中第 100 次拉伸時黑色線段標示區域)外，還有其周遭也在同時出現應力誘發麻田散體。而在第 200、300、500 次拉伸前的應變分布與應力誘發麻田散體出現位置對照，可以看到應力誘發麻田散體出現位置除了會在大量殘留應變累積的位置周遭出現外，出現的位置也不能有太大量的殘留應變。



0%  7%

圖 4-25 [605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置變化。

黑色線段標示區域為 1~50 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置，紅色虛線線段標示區域為第 100 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置，紅色線段標示區域為 200~500 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置。

4-4-3 局部區域應變分布

圖 4-26 為[605]方位試片內部取三個位置做局部應變分析，三個位置分別為 R0、R1、R2，R0 取在第 100 次拉伸前出現應力誘發麻田散體的位置上，R1 取在 R0 位置周遭，R2 則是取在第 500 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置上。取這三個位置的目的是在於，觀察試片前期拉伸次數下最先出現應力誘發麻田散體的位置與其周遭的相變應力變化，以及殘留應變累積情形，還有離 R0 位置最遠的 R2 做比較。

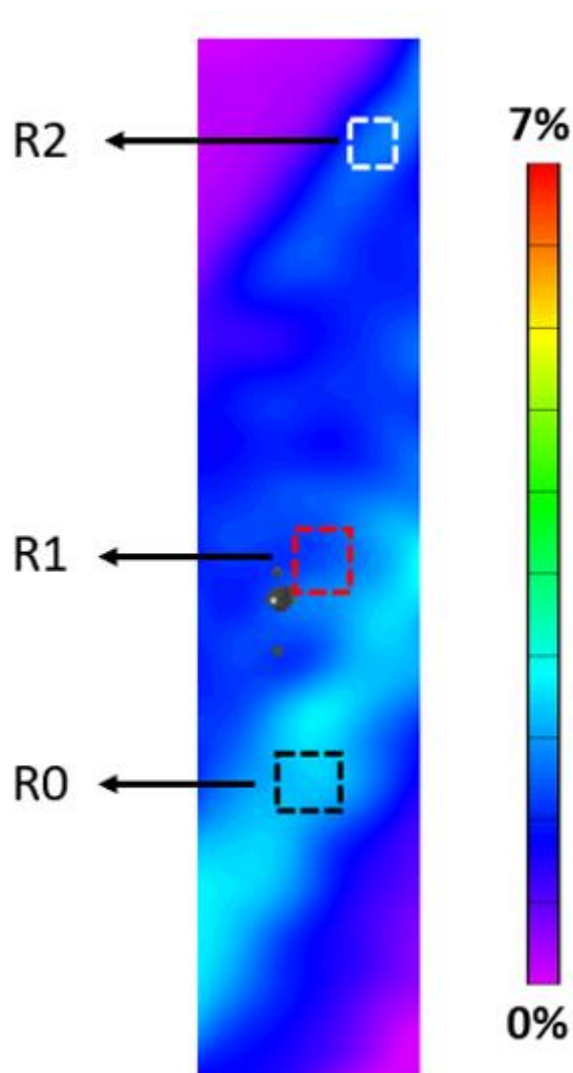


圖 4-26 局部區域應變分析[605]方位試片。

圖中應變較大的位置為該試片在第 100 次拉伸時先發生相變的位置，R0、R1、R2 為局部分析的位置。

圖 4-27 為局部區域應變分析的應力-應變曲線圖。透過圖 4-27 可以觀察到 R2 位置在第 1 次拉伸時，應力-應變曲線的超彈性平台區已呈現傾斜的狀態，且回復後發現有大量殘留應變，與圖 4-28 的各個拉伸次數間主要累積殘留應變分布圖對照會發現 R2 位置在第 10 次拉伸前已有明顯殘留應變累積，但是到了第 100 次拉伸前，則可以看到 R0 位置上已累積更大量的殘留應變，而 R2 在第 10 次拉伸後，殘留應變累積的速度則變得緩慢，因此在進行第 200 次拉伸前，殘留應變主要累積位置是在 R0 上。然後隨著拉伸次數的增加，由於應力誘發麻田散體出現的位置在第 100~200 次間從試片下方轉移到試片上方(圖 4-25)，因此殘留應變主要累積位置也是由試片下方往上方移動(圖 4-21 的 100~200 次拉伸間主要殘留應變累積位置介於 50~100 次與 200~300 次這二者之間)，所以 R1 位置會比 R2 位置先累積大量殘留應變。而 R2 位置在一開始進行拉伸循環的時候會表現出此現象，有可能是因為試片形狀或該處原本就有較多缺陷存在，導致在第一次拉伸時殘留較多的應變。

圖 4-29 為[605]方位試片上三個局部區域的相變應力-拉伸次數圖。圖中可以看到 R0 的相變應力是最快衰減完的，而 R2 則最晚，若對照到圖 4-28，可以發現最快累積大量殘留應變的位置是相變應力衰減最快的，如 R2 在 10 次拉伸前殘留應變累積較多，因此第 1~10 間相變應力是 R2 衰減最快，而第 10~100 間殘留應變則大量累積在 R0，因此這期間 R0 相變應力衰減最快。圖 4-30 為[605]方位試片在第 1 次與第 100 次拉伸時的應力-應變曲線，以及開始相變時的應變分布與開始拉伸前的殘留應變分布，圖中可看到第 100 次時應力誘發麻田散體出現位置與第 1 次時相同，但是由於第 100 次拉伸前該位置已有累積較多殘留應變，導致相變所需應力減少。由圖 4-28、圖 4-29 與圖 4-30 中，可清楚觀察到相變應力的衰減確實與該位置的殘留應變累積狀況有關。

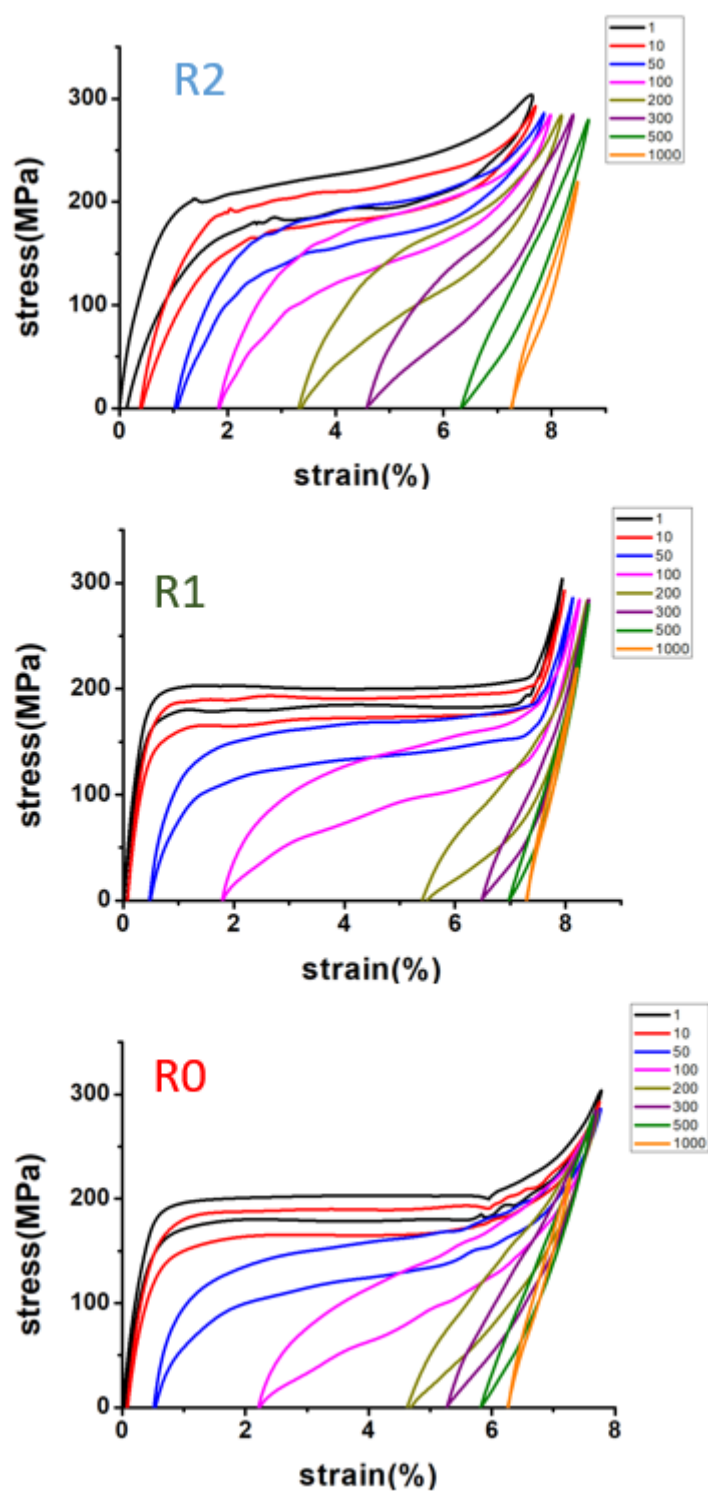
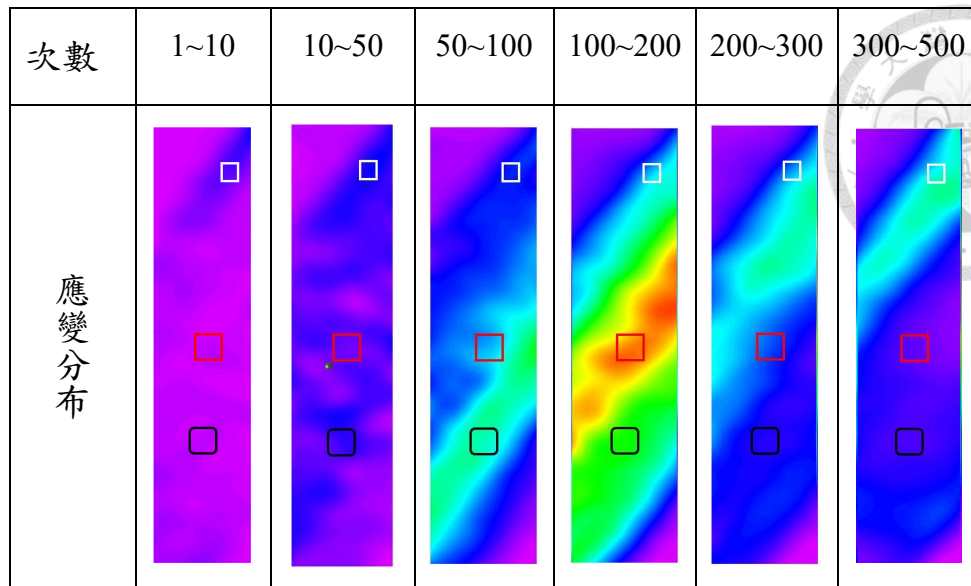


圖 4- 27 [6 0 5] 方位試片在 R0、R1、R2 位置上的應力-應變曲線圖。



0% 4%

圖 4-28 [605] 方位試片在第 1~10、10~50、50~100、100~200、200~300、300~500 次拉伸次數間累積的殘留應變分布圖。

圖中黑色方框位置為 R0、紅色方框為 R1、白色方框為 R2。

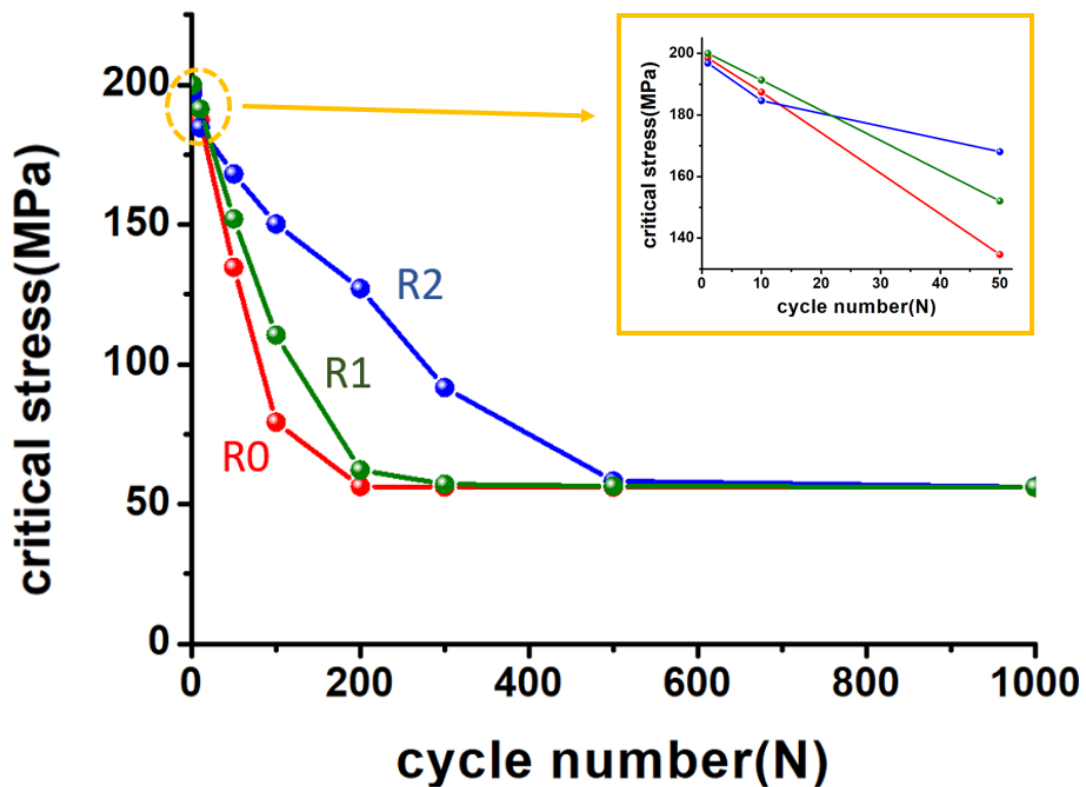


圖 4-29 [605] 方位試片內部 R0、R1、R2 位置的相變應力-拉伸次數圖。

右上圖為試片在 1~50 次拉伸次數的相變應力-拉伸次數圖。

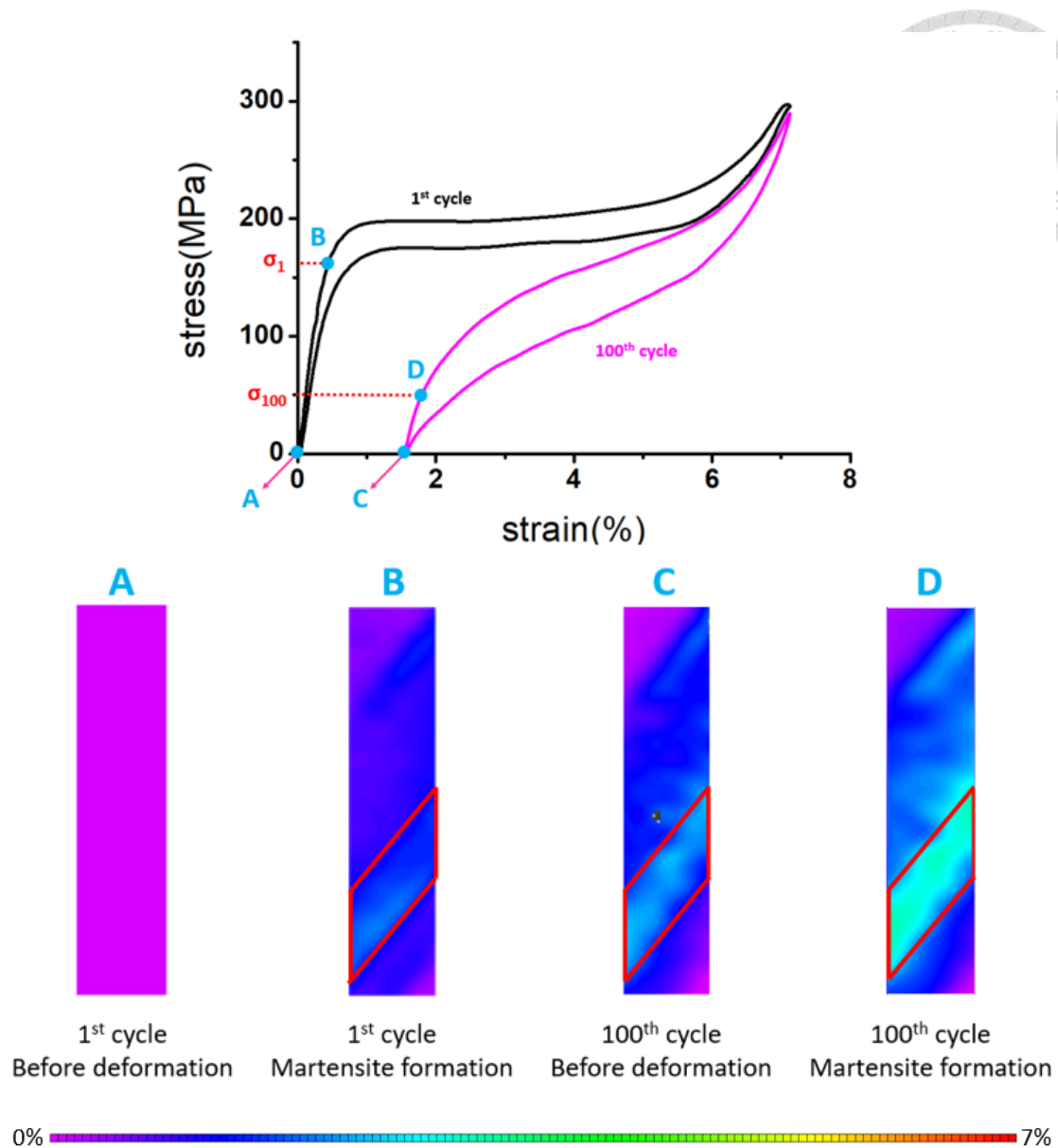


圖 4-30 [605] 方位試片在第 1 次與第 100 次拉伸下的應力-應變圖(上圖)，以及應力誘發麻田散體開始出現時與開始拉伸前的應變分布圖(下圖)。A、C 分別為第一次與第 100 次拉伸前的應變分布圖。B、D 分別為第 1 次與第 100 次拉伸中應力誘發麻田散體出現時的應變分布圖。B、C、D 中紅色線段標示區域為第 1 次拉伸時應力誘發麻田散體開始出現的位置。B、C、D 圖皆以 A 圖為參考進行應變分析。

4-4-4 應力-應變曲線之能量耗散與殘留應變關係

以[605]方位試片為例，圖 4-31 為[605]方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸下的能量耗散-拉伸次數圖。圖中可以看到在第 100~200 次拉伸次數間能量耗散最為嚴重，對照到圖 4-25 中，可以發現此時為應力誘發麻田散體出現位置發生變化的時候，而在圖 4-28 中也可看到在第 100~200 次拉伸次數間累積的殘留應變較多。此現象成因可能是在應力誘發麻田散體出現位置發生變動期間，每次拉伸中同時發生相變的區域變多，使拉伸過程中的內摩擦增加，導致這期間能量耗散最多且殘留應變最多。圖 4-25 中第 100 次拉伸時的應力誘發麻田散體出現區域可以看到明顯比第 1~50 次時大，而出現區域會變大的原因則是因為在原先應力誘發麻田散體出現區域(第 1~50 次拉伸)周遭也會隨拉伸次數增加累積殘留應變，導致周遭區域相變應力下降，變得更易於誘發麻田散體相變。在第 100 次拉伸時，因為原先應力誘發麻田散體出現區域(第 1~50 次拉伸)有過多殘留應變累積，因此轉而在其周遭區域出現應力誘發麻田散體，由於周遭區域在第 100 次拉伸前有較多區域累積的殘留應變量相近(圖 4-31 右圖，黑色線段標示區域外)，所以會看到應力誘發麻田散體出現的區域比第 1~50 次拉伸時大。在第 200 次拉伸後，可以看到拉伸過程的能量耗散又會開始減少，從圖 4-25 中，會看到在第 200 次拉伸後應力誘發麻田散體出現的區域開始減少，因此使試片的內摩擦也開始減少，所以拉伸過程的能量耗散也會減少。圖 4-14 與圖 4-31(能量耗散佔比計算為 $\frac{\text{加載過程耗能}-\text{卸載過程回復能}}{\text{加載過程耗能}}$)對照會發現能量耗散最多的拉伸次數間，相變應力下降的速度並不是最快的，結合圖 4-29 的局部應變分析，可以推斷相變應力下降速度應該是與試片中殘留應變累積最多的位置有關，而能量耗散多寡則與拉伸當下同時誘發麻田散體的位置多寡有關。

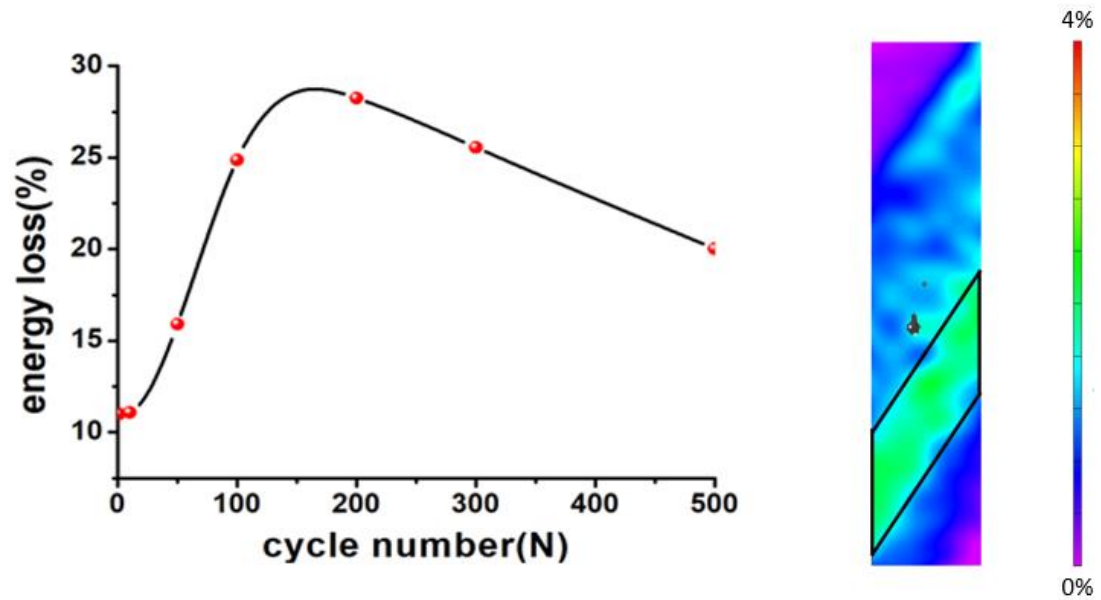


圖 4-31 [605] 方位試片在第 1、10、50、100、200、300、500 次拉伸時應力-應變曲線中的能量耗散佔比。

右圖為第 100 次拉伸前累積殘留應變分布圖，黑色線段標示區域為第 1~50 次拉伸次數間應力誘發麻田散體出現的位置。

圖 4-32 為應力應變曲線上開始有相變發生時與應力誘發麻田散體相變的應變帶開始擴張時對應在曲線上位置示意圖，開始有相變發生的位置定義在曲線彈性區斜率開始變化處，應力誘發麻田散體相變的應變帶開始擴張位置定義在即將進入超彈性平台處。圖 4-33 為[605]方位試片於拉伸中開始有相變發生與相變的應變帶開始擴張時對應到的應變量與拉伸次數關係圖，圖中可以看到開始有相變發生時所需的應變量會隨拉伸次數增加而不斷減少，代表隨拉伸次數增加誘發麻田散體所需時間會不斷提前，而應力誘發麻田散體相變的應變帶開始擴張所需時間會在第 100 次拉伸時達到最大值，之後會隨拉伸次數增加開始擴張所需時間又會不斷提前，造成第 100 次拉伸時開始擴張所需時間最久，原因可能是這次拉伸為應力誘發麻田散體相變的應變帶出現位置開始發生變化的時候，因此每次拉伸同時誘發相變的位置會開始變多，使形成應力誘發麻田散體相變的應變帶所需時間增加，在應力應變曲線上看起來則是進入擴張階段所需應變量增加。

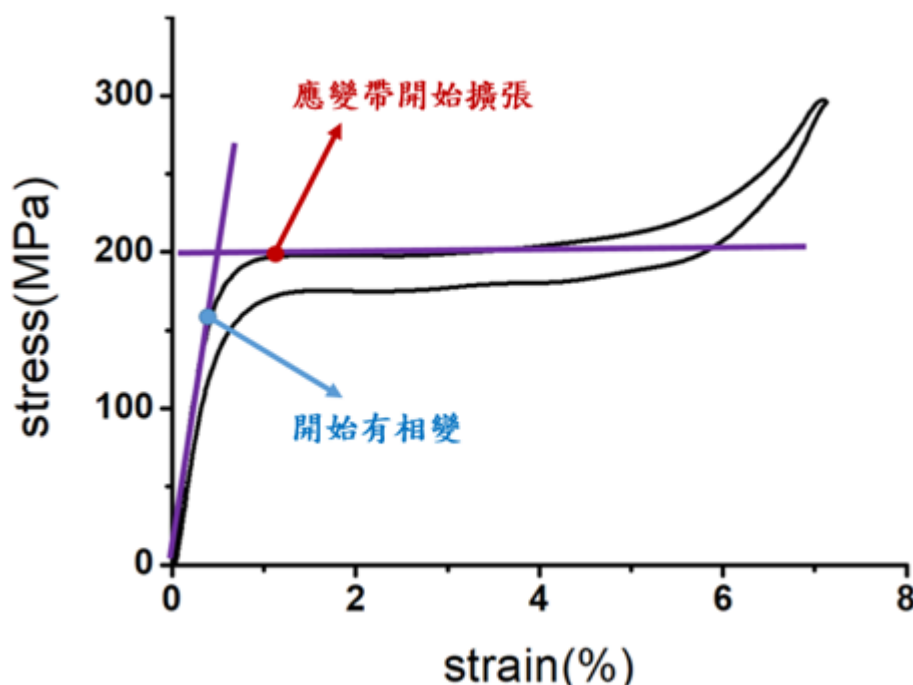


圖 4-32 應力應變曲線上開始有相變發生與應變帶開始擴張位置定義。
開始有相變發生定義在彈性區斜率開始發生變化處。
應變帶開始擴張定義在即將進入超彈性平台處。

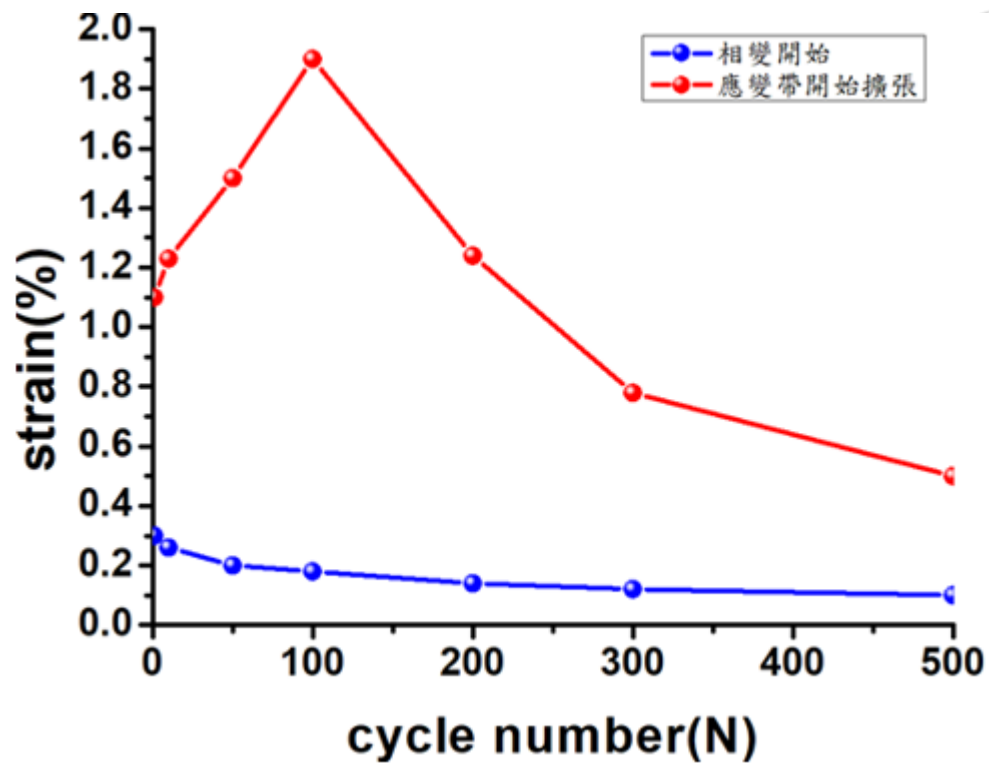


圖 4- 33 試片中開始有相變發生與相變的應變帶開始擴張時的應變對拉伸次數圖。

4-4-5 應變場演化

以[605]方位試片為例，第一次對試片進行拉伸時，試片出現應力集中的位置，也就是會先出現應力誘發麻田散體的位置，是由試片內部的缺陷或試片形狀所決定的，而試片的晶體方位會決定其容易啟動的兄弟晶，呈現出來的則是一帶狀分布的大應變區域。隨著應力增加，應變帶的邊界會向試片上下兩端移動，即麻田散體擴張的過程，由於第一次進行拉伸試片內部還沒有已累積殘留應變的區域，因此應力-應變曲線上的平台區是處於水平的狀態。

隨著拉伸次數的增加，原先應變集中的位置會在多次拉伸後，累積大量殘留應變，也就是殘留麻田散體。在 4-4-3 節中，從區域應變分析可以得知原先應變集中位置因較早開始累積大量殘留麻田散體，導致該位置相變應力衰減較快，而離該位置越遠則衰減越慢，由於試片內部不同區域相變應力衰減速度不同，反映在應力-應變曲線上則是平台區呈現傾斜的狀態。

當原先應變集中的位置累積過多殘留麻田散體後，該位置幾乎無法發生相變，因此應變集中的位置會轉移至其周遭區域，其應變場演化過程可以從圖 4-34 中看到。圖 4-34(A)中第 50 次拉伸時應力誘發麻田散體出現的位置，對照圖 4-34(B)中第 100 次拉伸前殘留應變分布的位置會看到應力誘發麻田散體出現位置會是先累積較多殘留應變的位置，然後在圖 4-34(C)中可以看到應力誘發麻田散體出現位置會開始往 50 次拉伸前出現的位置周遭移動，而原因則是在於 50 次拉伸前應力誘發麻田散體出現的位置上已有部分區域無法發生相變，因此圖 4-34(E)中第 200 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置會是在試片上方，則是因為試片下方已累積太多殘留應變，如圖 4-34(D)所示。綜上所述，試片內先出現麻田散體相變應變帶的位置取決於試片本身已存在的差排，而後續拉伸時該應變帶出現的位置則取決於內部殘留應變較多，但還有足夠可拉伸應變量使其發生相變的位置。

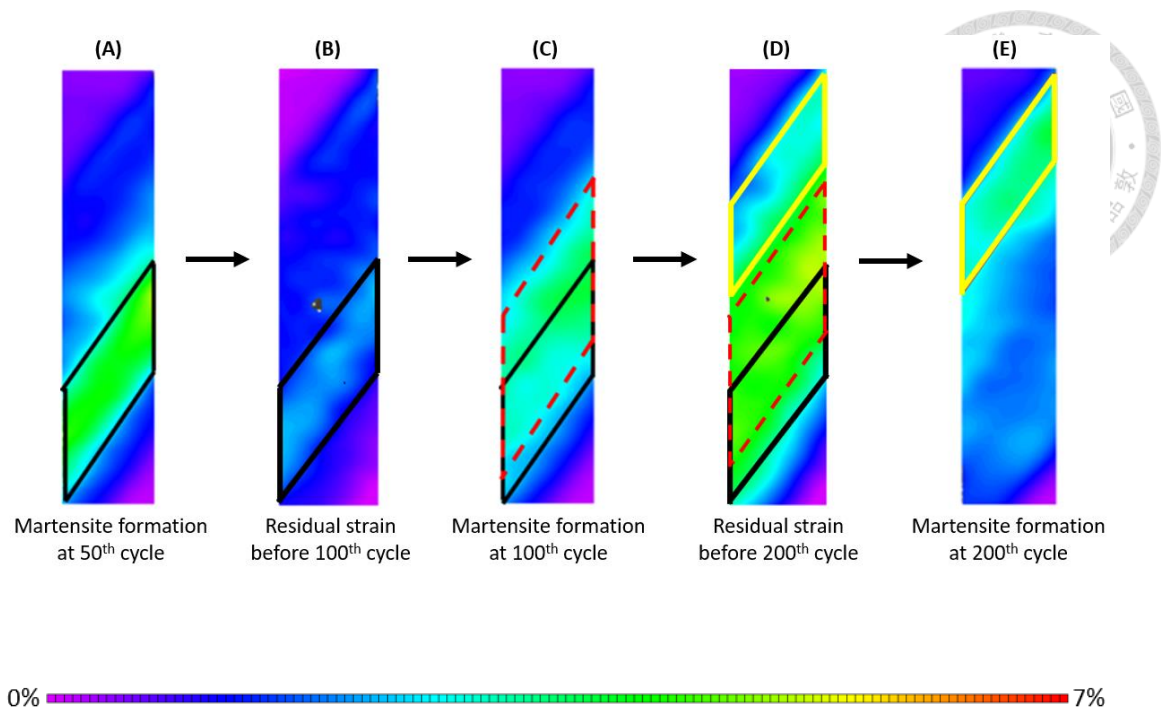


圖 4-34 [605] 方位試片之麻田散體相變的應變帶變化。

(A) 第 50 次拉伸時應變分布 (B) 第 100 次拉伸前殘留應變分布 (C) 第 100 次拉伸時應變分布 (D) 第 200 次拉伸前殘留應變分布 (E) 第 200 次拉伸時應變分布。黑色線段標示區域為 50 次拉伸前應力誘發麻田散體出現位置，紅色虛線標示區域為第 100 次拉伸時應力誘發麻田散體出現位置，黃色線段標示區域為第 200 次拉伸後應力誘發麻田散體出現位置。

4-5 不同晶體方位試片疲勞拉伸表現比較

圖 4-35 為 $[025]$ 、 $[114]$ 、 $[605]$ 試片的相變應力-拉伸次數圖，圖 4-36 為 $[025]$ 、 $[114]$ 、 $[605]$ 試片的累積殘留應變-拉伸次數圖。從圖 4-35 中可以看到 $[114]$ 方位試片的相變應力在約 50 次拉伸次數下，相變應力就已衰減至只剩第一次拉伸時相變應力的 40%，然而在圖 4-36 上， $[114]$ 方位試片的累積殘留應變在 50 次拉伸內只有累積少量的殘留應變，且其他方位的試片殘留應變累積佔比也與 $[114]$ 方位試片相差無幾，但是相變應力卻只衰減約 20%左右。造成相變應力先大幅衰減，再大幅累積殘留應變的現象，可能與 $[114]$ 試片在循環拉伸前期的時候，在一狹窄的區域內的殘留應變快速累積有關。從圖 4-20 中，可看到試片在前 50 次時，殘留應變的分布與圖 4-19、4-21 的 $[025]$ 與 $[605]$ 方位試片不同， $[114]$ 方位試片分布的位置都集中在特定幾個區域上，且在 50 次拉伸前殘留應變在局部區域上最多達到約 4%，而其他試片則是約 1%，因此雖然整體平均應變量看起來累積不多，但是特定的幾個位置上，則可能因累積過多殘留麻田散體造成該處相變應力值衰減至趨於最低值，因此試片在下次進行拉伸時，由於特定幾處(圖 4-37 中第 1~10 次、第 10~30 次、第 30~50 次的累積殘留應變分布圖上的箭頭標示處)會在較低應力時就開始發生相變，反映在試片整體的應力-應變曲線上則會在低應力時曲線斜率就開始出現變化。

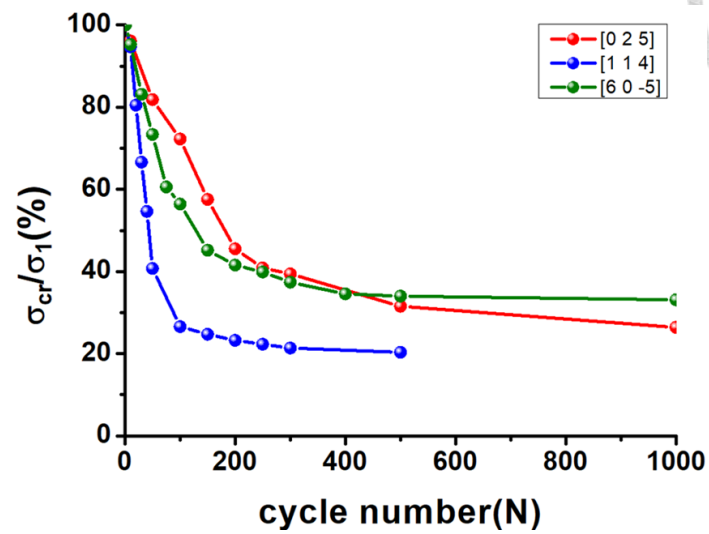


圖 4-35 [0 2 5]、[1 1 4]、[6 0 5]方位試片之相變應力-拉伸次數圖。

圖中 σ_{CR} 為當次拉伸的相變應力、 σ_1 為試片第一次拉伸時的相變應力。

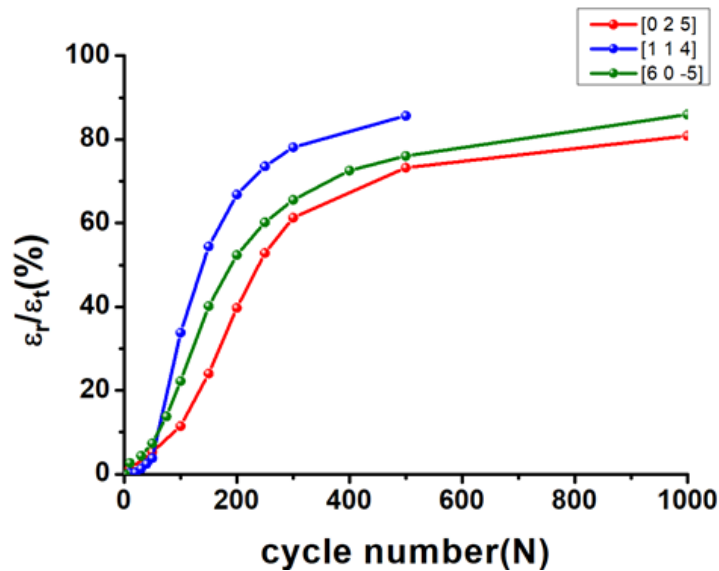
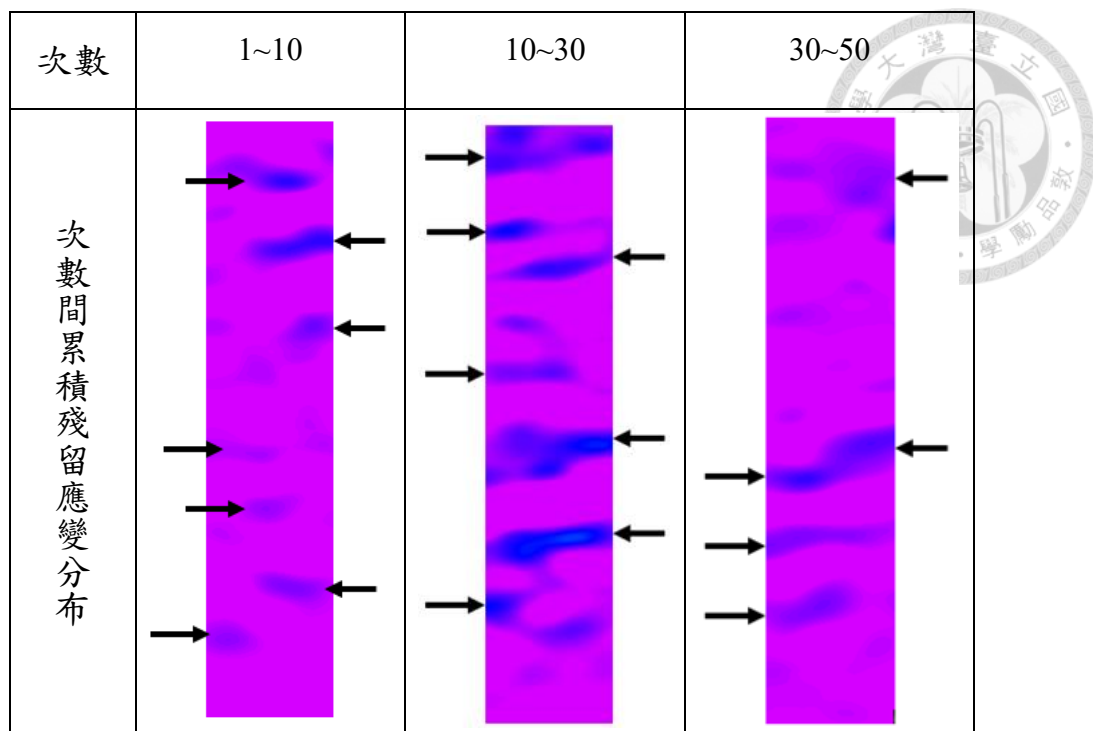


圖 4-36 [0 2 5]、[1 1 4]、[6 0 5]方位試片之累積殘留應變-拉伸次數圖。

圖中 ϵ_r 為截至當次拉伸結束後累積的殘留應變、 ϵ_t 為第一次拉伸時試片的總應變量。



0%  10%

圖 4-37 [114] 方位試片第 1~10、第 10~30、第 30~50 次拉伸次數間累積殘留應變分布圖。

箭頭標示的深藍色區域為大量殘留應變集中的位置。

而在 50 次拉伸後，從圖 4-36 中可看到[114]方位試片殘留應變累積速度比其他兩個方位的試片快上許多，其中可能的原因是因為[114]方位的試片在理論上，受力後會有兩個方向的麻田散體出現，即在 $(-0.68\ 0.16\ 0.72)$ 和 $(0.16\ -0.68\ 0.72)$ 兩個面上同時具有最大的 Schmid Factor，如表 4-1 所示，兩個面上得出的 Schmid Factor 值皆為 0.468。而在試片內同時出現兩個不同方向的麻田散體，可能會因多個不同方向界面間的摩擦，導致試片內部更容易有殘留麻田散體存在，如圖 4-38 所示，在第 1 次加載過程中，會看到有兩個不同方向的麻田散體所形成的應變帶，圖中紅色線段與黑色線段標示區域分別為 2 個不同方向的麻田散體，而在第 100 次加載過程中，由於試片中央部分已幾乎無可拉伸應變量(圖 4-19 中第 100 次拉伸前試片中央部分已累積大量殘留應變)，因此中央兩側會各自出現新的麻田散體相變的應變帶，從圖中可看到這時會在試片上同時出現 4 個應變帶，同顏色線段標示的區域為可能同方向的麻田散體相變的應變帶。

綜上所述，[114]方位試片的相變應力快速衰減期(圖 4-35 的 1~50 次拉伸)與殘留應變快速累積期(圖 4-36 的 50~200 次拉伸)之所以不會同時發生，是因為試片本身出現的麻田散體相變的應變帶不像其他試片會擴張至整個試片範圍，原因可能為[114]方位試片的相變應力較大，容易在應變帶周遭產生差排，使應變帶不易擴張，導致在循環拉伸初期僅在少部分區域累積大量殘留應變，使相變應力在初期便急遽下降，但是試片整體的殘留應變卻沒累積多少。後續殘留應變累積的速度會比其他方位試片快，可能的原因則在於試片本身有多個方向的麻田散體會同時出現，導致內部界面變多，內摩擦能變大，使殘留應變更容易累積。

表 4- 1 [1 1 4] 方位試片在 24 個可能誘發麻田散體的面上的 Schmid Factor。

	Habit Plane	Shape Strain	Schmid Factor
1	(-0.68 0.16 0.72)	[0.74 0.14 0.65]	0.468
2	(-0.68 -0.16 -0.72)	[0.74 -0.14 -0.65]	0.422
3	(-0.68 -0.16 0.72)	[0.74 -0.14 0.65]	0.383
4	(-0.68 0.16 -0.72)	[0.74 0.14 0.65]	0.342
5	(-0.68 0.72 0.16)	[0.74 0.65 0.14]	0.066
6	(-0.68 -0.72 -0.16)	[0.74 -0.65 -0.14]	0.047
7	(-0.68 -0.72 0.16)	[0.74 -0.65 0.14]	-0.027
8	(-0.68 0.72 -0.16)	[0.74 0.65 -0.14]	-0.025
9	(0.16 -0.68 0.72)	[0.14 0.74 0.65]	0.468
10	(-0.16 -0.68 -0.72)	[-0.14 0.74 -0.65]	0.422
11	(-0.16 -0.68 0.72)	[-0.14 0.74 0.65]	0.383
12	(0.16 -0.68 -0.72)	[0.14 0.74 -0.65]	0.342
13	(0.72 -0.68 0.16)	[0.65 0.74 0.14]	0.066
14	(-0.72 -0.68 -0.16)	[-0.65 0.74 -0.14]	0.047
15	(-0.72 -0.68 0.16)	[-0.65 0.74 0.14]	-0.027
16	(0.72 -0.68 -0.16)	[0.65 0.74 -0.14]	-0.025
17	(0.16 0.72 -0.68)	[0.14 0.65 0.74]	-0.374
18	(-0.16 -0.72 -0.68)	[-0.14 -0.65 0.74]	-0.427
19	(-0.16 0.72 -0.68)	[-0.14 0.65 0.74]	-0.403
20	(0.16 -0.72 -0.68)	[0.14 -0.65 0.74]	-0.439
21	(0.72 0.16 -0.68)	[0.65 0.14 0.74]	-0.374
22	(-0.72 -0.16 -0.68)	[-0.65 -0.14 0.74]	-0.427
23	(-0.72 0.16 -0.68)	[-0.65 0.14 0.74]	-0.439
24	(0.72 -0.16 -0.68)	[0.65 -0.14 0.74]	-0.403

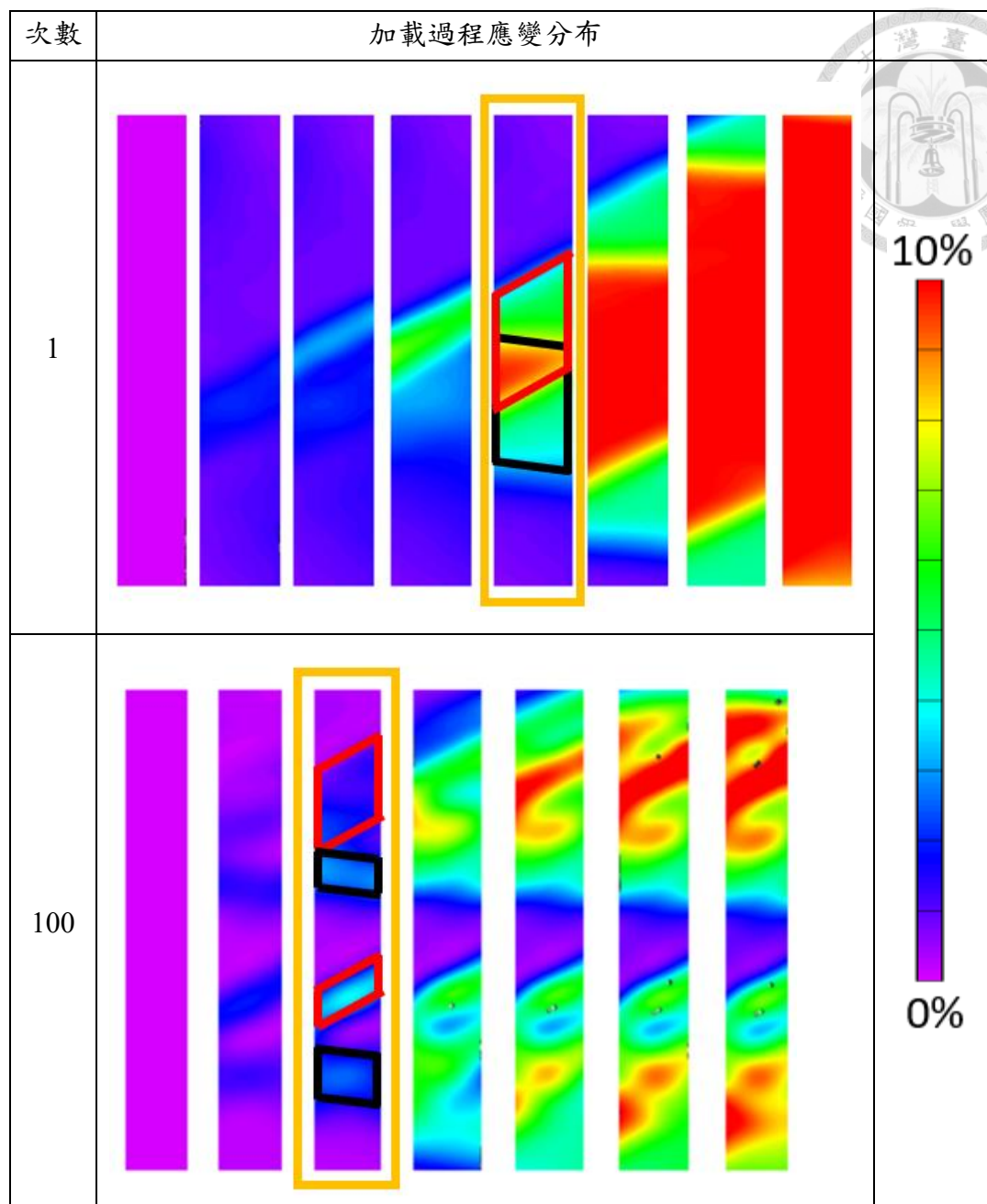


圖 4-38 [114] 方位試片在第 1 次與第 100 次的加載過程應變分布圖。

紅色與黑色線段標示區域分別為不同方向麻田散體。

不同於[114]方位試片的超彈性衰退行為，[025]與[605]方位試片相變應力在拉伸前期(50次拉伸前)下降速度較慢，且相變應力快速下降的階段與殘留應變累積快速的階段對應的拉伸次數相近，而不是像[114]方位試片為先相變應力快速下降再快速累積殘留應變。造成[025]與[605]方位試片在拉伸前期相變應力衰退較慢的原因為兩試片的殘留應變累積方式為廣泛分布於試片各處且每處應變量都很少(圖4-19與圖4-20中第1~10次與第10~50次拉伸次數間累積殘留應變分布)，因此試片整體平均相變應力僅衰退一些。而在殘留應變累積速度方面，由於兩試片在拉伸時其內部出現的應力誘發麻田散體相變的應變帶數量較[114]方位試片少(圖4-39與圖4-40)，加載時試片內的內摩擦也會較少，因此殘留應變累積的速度則較為緩慢。

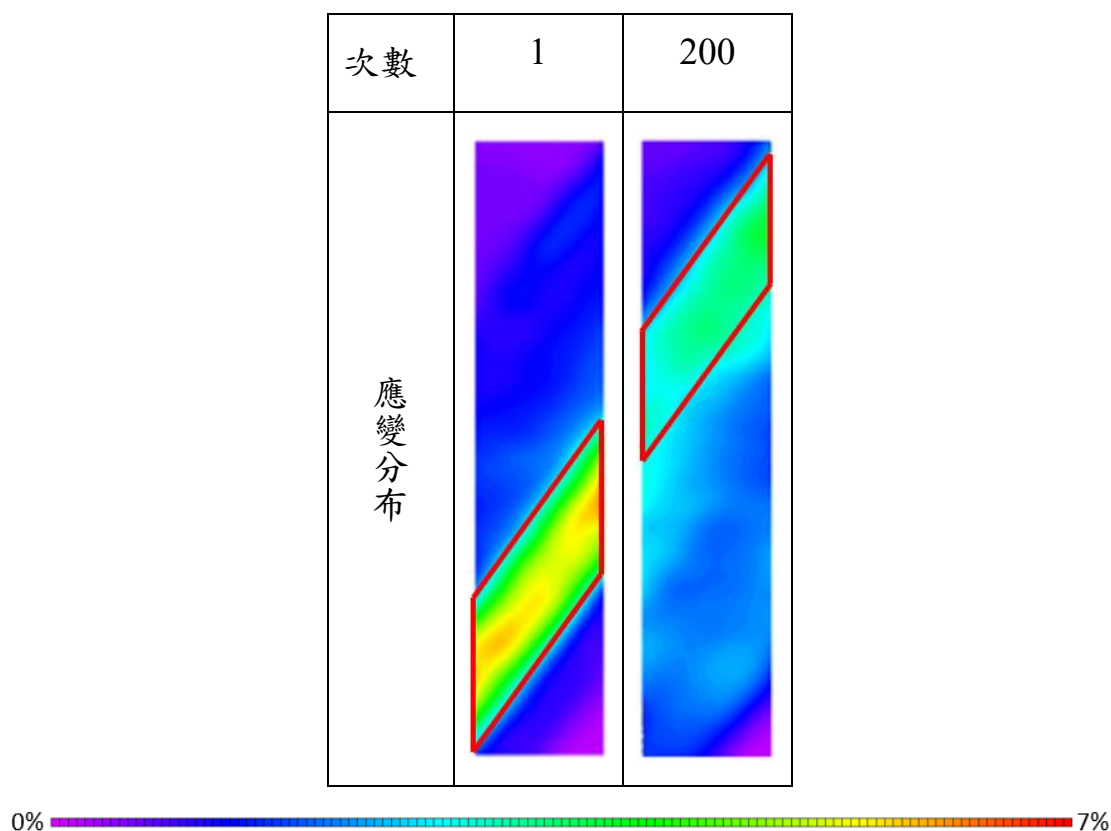
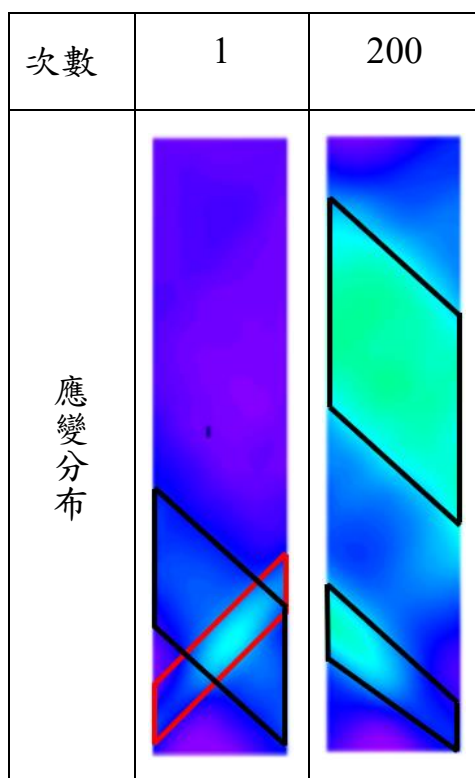


圖4-39 [605]方位試片在拉伸前期與後期應力誘發麻田散體相變的應變帶出現位置。



0% 10%

圖 4- 40 [0 2 5] 方位試片在拉伸前期與後期應力誘發麻田散體相變的應變帶出現位置。

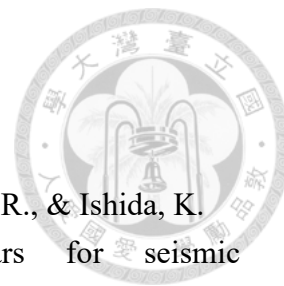
第五章 結論



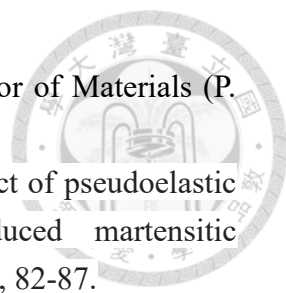
本研究以數位影像關係法分析單晶 $\text{Cu}_{71}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{12}$ 試片在進行多次循環拉伸後的應變分布情形，並與應力-應變曲線做對照，觀察曲線上特徵變化時在試片內應變分布的狀況。本研究結論如下：

1. 進行拉伸時應力誘發麻田散體出現位置，與拉伸前殘留應變分布的位置相近，因此試片內累積的殘留應變會使相變應力下降。
2. 應力誘發麻田散體出現位置上會是殘留應變主要累積的位置，而在該位置上累積足夠多的殘留應變後，會因為可拉伸應變量太小，使應力誘發麻田散體轉而從原先出現位置的周遭出現。
3. 累積殘留應變隨拉伸次數的應變分布，與試片第一次拉伸時應力誘發麻田散體擴張的過程相似，因此累積殘留應變大多為殘留麻田散體所提供的。
4. 應力-應變曲線上的相變應力大小取決於試片內殘留應變累積最多的位置，因此不同試片即使整體的累積殘留應變差不多，表現出的相變應力下降速度會有所不同。
5. 拉伸時，試片的能量耗散會在應力誘發麻田散體出現位置變動時達到最大，原因為加載過程中應力誘發麻田散體出現的區域增加，使試片內的內摩擦增大，導致能量耗散增加。
6. $[114]$ 方位試片由於麻田散體相變的應變帶不易擴張，使應變帶的位置上快速積累大量殘留應變，導致試片在循環拉伸前期，平均相變應力就急遽下降，但是平均殘留應變卻還只少量殘留。
7. $[605]$ 與 $[025]$ 方位試片在拉伸前期殘留應變累積方式為少量且均勻分布在整個試片內，因此拉伸前期相變應力衰退較慢。

參考文獻



- [1] Araki, Y., Endo, T., Omori, T., Sutou, Y., Koetaka, Y., Kainuma, R., & Ishida, K. (2011). Potential of superelastic Cu–Al–Mn alloy bars for seismic applications. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, 40(1), 107-115.
- [2] Eggeler, G., Hornbogen, E., Yawny, A., Heckmann, A., & Wagner, M. (2004). Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 378(1-2), 24-33.
- [3] Casciati, F., Casciati, S., & Faravelli, L. (2007, June). Fatigue characterization of a Cu-based shape memory alloy. In *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Physics, Mathematics* (Vol. 56, No. 2).
- [4] Omori, T., Kusama, T., Kawata, S., Ohnuma, I., Sutou, Y., Araki, Y., ... & Kainuma, R. (2013). Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment. *Science*, 341(6153), 1500-1502.
- [5] Fu, H., Xu, S., Zhao, H., Dong, H., & Xie, J. (2017). Cyclic stress-strain response of directionally solidified polycrystalline Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 154-159.
- [6] G.B. Kauffman, I. Mayo, The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications, *The chemical educator* 2(2) (1997) 1-21.
- [7] H. Kessler, W. Pitsch, On the nature of the martensite to austenite reverse transformation, *Acta Metallurgica* 15(2) (1967) 401-405.
- [8] 李芝媛、吳錫侃，淺談形狀記憶合金，*科儀新知*第十六卷 6 (1995) 6.
- [9] Wayman, C. M. (1993). Shape memory alloys. *MRS bulletin*, 18(4), 49-56.
- [10] T. Schroeder, C. Wayman, The two-way shape memory effect and other “training” phenomena in Cu–Zn single crystals, *Scripta metallurgica* 11(3) (1977) 225-230.
- [11] T. Schroeder, C. Wayman, The formation of martensite and the mechanism of the shape memory effect in single crystals of Cu-Zn alloys, *Acta Metallurgica* 25(12) (1977) 1375-1391.
- [12] Tehrani, B. T., Shameli-Derakhshan, S., & Feriz, H. J. (2017). An Overview on Active Confinement of Concrete Column and Pier Using Shape Memory Alloys. In *International Conference on researches in Science and Engineering, Istanbul, Turkey*.
- [13] Kelemen, M., Virgala, I., Prada, E., & Lipták, T. (2015). Experimental verification of the shape memory alloy (SMA) spring actuator for application on in-pipe machine. *Metallurgija*, 54(1), 173-176.
- [14] Ma, J., Karaman, I., & Noebe, R. D. (2010). High temperature shape memory alloys. *International Materials Reviews*, 55(5), 257-315.

- 
- [15] K. Otsuka, Pseudoelasticity, (1981).
- [16] K. Otsuka, C. Wayman, Reviews on the Deformation Behavior of Materials (P. Feltham, Ed.), Vol. II (2) (1977) 83.
- [17] Liu, Y., Mahmud, A., Kursawe, F., & Nam, T. H. (2008). Effect of pseudoelastic cycling on the Clausius–Clapeyron relation for stress-induced martensitic transformation in NiTi. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1-2), 82-87.
- [18] R. Kainuma, S. Takahashi, K. Ishida, Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu–Al–Mn alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 27(8) (1996) 2187-2195.
- [19] R. Kainuma, N. Satoh, X. Liu, I. Ohnuma, K. Ishida, Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu–Al–Mn system, *Journal of Alloys and Compounds* 266(1-2) (1998) 191-200.
- [20] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications, *Materials Science and Technology* 24(8) (2008) 896-901.
- [21] R. Kainuma, Y. Yoshinaka, T. Omori, Cyclic Properties of Superelasticity in Cu–Al–Mn Single-Crystalline Sheets with Bainite Precipitates, *Shape Memory and Superelasticity* 4(4) (2018) 428-434.
- [22] Omori, T., Kusama, T., Kawata, S., Ohnuma, I., Sutou, Y., Araki, Y., ... & Kainuma, R. (2013). Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment. *Science*, 341(6153), 1500-1502.
- [23] Xu, S., Kusama, T., Xu, X., Huang, H., Omori, T., Xie, J., & Kainuma, R. (2019). Large [001] single crystals via abnormal grain growth from columnar polycrystal. *Materialia*, 6, 100336.
- [24] Kusama, T., Omori, T., Saito, T., Kise, S., Tanaka, T., Araki, Y., & Kainuma, R. (2017). Ultra-large single crystals by abnormal grain growth. *Nature communications*, 8(1), 1-9.
- [25] Bhattacharya, K. (2003). *Microstructure of martensite: why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect* (Vol. 2). Oxford University Press.
- [26] James, R. D., & Hane, K. F. (2000). Martensitic transformations and shape-memory materials. *Acta materialia*, 48(1), 197-222.
- [27] Fornell, J., Tuncer, N., & Schuh, C. A. (2017). Orientation dependence in superelastic Cu–Al–Mn–Ni micropillars. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 1205-1213.
- [28] Liu, J. L., Huang, H. Y., Xie, J. X., Xu, S., & Li, F. (2017). Superelastic fatigue of columnar-grained Cu–Al–Mn shape memory alloy under cyclic tension at high strain. *Scr. Mater*, 136, 106-110.
- [29] Melton, K. N., & Mercier, O. (1979). Fatigue of NiTi thermoelastic

martensites. *Acta Metallurgica*, 27(1), 137-144.

[30] Strnadel, B., Ohashi, S., Ohtsuka, H., Ishihara, T., & Miyazaki, S. (1995). Cyclic stress-strain characteristics of TiNi and TiNiCu shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 202(1-2), 148-156.

[31] Strnadel, B., Ohashi, S., Ohtsuka, H., Miyazaki, S., & Ishihara, T. (1995). Effect of mechanical cycling on the pseudoelasticity characteristics of TiNi and TiNiCu alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 203(1-2), 187-196.

[32] Kato, H., Ozu, T., Hashimoto, S., & Miura, S. (1999). Cyclic stress-strain response of superelastic Cu–Al–Mn alloy single crystals. *Materials Science and Engineering: A*, 264(1-2), 245-253.

[33] Ziolkowski, A. (2015). *Pseudoelasticity of shape memory alloys: theory and experimental studies*. Butterworth-Heinemann.

[34] Karami, M., Chu, K., Zhu, Z., Wang, Z., Sun, Q., Huang, M., & Chen, X. (2022). Orientation-dependent superelasticity and fatigue of CuAlMn alloy under in situ micromechanical tensile characterization. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 160, 104787.